

1 февраля

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебелев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. П. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 112, № 4

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- Р. Д. Бачелис. Об аналитических решениях дифференциальных уравнений в частных производных третьего порядка 567
- К. К. Билевич. О тождественности двух алгебраических полей n -го порядка 571
- Е. В. Гливенко. О мере типа Хаусдорфа 575
- Ю. Я. Каазик. Об одном классе итерационных процессов для приближенного решения операторных уравнений 579
- М. А. Наймарк. О неприводимых линейных представлениях полной группы Лоренца 583
- А. И. Полак. Об условиях, необходимых и достаточных для полной аппроксимативной разрешимости уравнений весьма общей природы 587
- М. К. Потапов. Теоремы вложения для аналитических функций многих переменных 591

МЕХАНИКА

- К. П. Станюкович. Некоторые неустановившиеся плоские и пространственные течения газа 595

ГИДРОМЕХАНИКА

- Г. В. Гиль и А. Д. Мышкис. Асимптотическое поведение решений одной нелинейной краевой задачи теории пограничного слоя 599
- М. Д. Розенберг. О радиальном вытеснении газированной нефти водой 603
- А. М. Файнзильбер. Интегралы подобия гидродинамики гетерогенных и гомогенных процессов 607

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

- И. Г. Араманович. Задача о давлении штампа на упругую полуплоскость с круговым отверстием 611

ФИЗИКА

- Э. А. Аринштейн. Явление кристаллизации в статистической физике 615
- И. Г. Кесаев. О причинах упорядоченного движения катодного пятна электрической дуги в магнитном поле 619
- А. А. Маненков, А. М. Прохоров, П. С. Трухляев и Г. Н. Яковлев. Сверхтонкая структура парамагнитного резонанса. Ядерный спин и магнитный момент $5,3$ -годичного радиоактивного изотопа Eu^{152} 623

- Н. И. Вульфсон. Метод изучения компенсационных нисходящих течений около развивающихся кучевых облаков 626
- А. П. Никольский. К вопросу о географическом распределении в высоких широтах аномальною поглощения радиоволн в ионосфере 628

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- С. Д. Волков. К теории прочности 632
- Ю. В. Пигузов. Изучение внутреннего трения в γ - и α -фазах высокохромистой стали 636

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

- Б. К. Вайнштейн. О нормировке кривой интенсивности в методе радиального распределения 640

ХИМИЯ

- И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова и И. К. Улезло. О полимеризации в вязких средах 645
- А. А. Баландин, Н. В. Никифорова и Л. Х. Фрейдлин. Кинетика и последовательность гидрирования связей в перекисных соединениях на никелеом катализаторе 649
- И. И. Бардышев, В. В. Кохомская и Л. И. Ухова. Неоабиетиновая кислота — первичная кислота живицы сосны обыкновенной 653
- В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов и Б. И. Крывелев. Каталитический крекинг этилидендиизопропилбензола 655
- Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и А. В. Макаров. О возможности разделения изотопов бора химическим обменом 659
- С. И. Садыхаде, И. В. Августевич и А. Д. Петров. Синтез триалкилбутадиенилсиланов 662
- А. В. Топчиев и В. Н. Андронов. Алкилирование бензола этиленом в присутствии ряда фосфорных кислот, содержащих фтор и фтористый бор 666
- М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, М. Г. Карапетян и Е. С. Чаман. Начальные стадии синтеза тетрациклинов 669

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Н. Н. Август и А. В. Киселев. Энергия адсорбции углеводородов на графите 673
- В. Т. Быков и О. Е. Преснякова. Динамический метод исследования структуры и удельной поверхности адсорбентов 677
- Л. Н. Гусева и Б. И. Овечкин. Термоэлектрические свойства силицидов хрома 681
- С. Ю. Елович и В. Н. Прусаков. Радиометрическое изучение хроматографии двух- и трехвалентных ионов в интервале концентраций от 10^{-1} до 10^{-9} н 684
- А. В. Карякин и А. В. Шабли. Исследование сенсбилизации фотоокисления органических соединений производными антрахинона по инфракрасным спектрам поглощения 688
- Д. В. Кокоулина и Б. Н. Кабанов. Об отрицательном разностном эффекте на магнии 692
- Г. Л. Натансон. Осаждение аэрозольных частиц на обтекаемом цилиндре под действием электростатического притяжения 696
- Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин и В. И. Лебедев. Измерение давления пара твердых растворов Au — Ag и Au — Cu 700
- Л. М. Романов, Б. А. Долгопоск и Б. Л. Ерусалимский. Реакции свободных радикалов в растворах. Термическое разложение триазенов в различных средах 703
- Л. М. Свердлов. Характеристические частоты олефинов 706
- Н. Д. Соколов. О соотношении между энергией активации и теплотой реакции 710
- М. Усанович. Об уравнениях ликвидуса и солидуса идеальных систем 714
- Э. Ф. Чайковский. Некоторые данные о коэффициентах гетеродиффузии в сплавах Cu — Ni, Fe — Ni, Fe — Cr с искаженной и неискаженной кристаллической решеткой 716
- М. Е. Яницкая, А. А. Жуховицкий и С. З. Бокштейн. О влиянии примесей на скорость самодиффузии 720

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь и А. Х. Эглит. О взаимодействии железных руд с метаном в условиях «кипящего» слоя 724

ГЕОЛОГИЯ

- С. Н. Иванов. О генезисе колчеданных месторождений Урала 729
- Вл. А. Комар. К стратиграфии ордовика и силура среднего течения р. Вилуй 733
- В. В. Мельницкий. О боропроявлении в Тагило-Кушвинском районе Урала 736
- О. К. Чедия. Позднечетвертичные поперечные поднятия в Дарвазе 739

В. Н. Шилов. О среднемиоценовых базальтовых породах западной части Юж-Стр. ного Сахалина	743
---	-----

МИНЕРАЛОГИЯ

Р. П. Рафальский и Ю. М. Дымков. О трубчатых псевдоморфозах аргентита по самородному проволочному серебру и температуре их образования	746
Н. Н. Смольянинова и В. А. Молева. Фенакит из месторождения Батыстау (Центральный Казахстан)	749

ЦИТОЛОГИЯ

В. Я. Бродский. Нуклеиновые кислоты в мотонейронах спинного мозга при действии барбитала и уретана (количественный цитохимический анализ)	753
К. К. Сурикова. Цитохимическое изучение цикла семенного эпителия у белой мыши	756

ГИСТОЛОГИЯ

А. Ф. Никифоров. Реакция чувствительного нейрона на перерезку его отростков	760
---	-----

МИКРОБИОЛОГИЯ

Г. И. Воробьева. К изучению роли бактерий из рода <i>Pseudomonas</i> в нефтяной микробиологии	763
И. В. Максимова. Действие света различного спектрального состава на развитие и некоторые особенности обмена веществ пурпурных бактерий	766

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. А. Власюк, Г. В. Порущий и С. В. Чердниченко. Некорневая подкормка тиамином и рост растений в период цветения	769
М. В. Улубекова. Изучение изотопного состава кислорода клеток водорослей при фотосинтезе	772
М. Х. Чайлахян и Л. П. Хлопенкова. О роли листьев в развитии озимых растений	774

ЗООЛОГИЯ

Ю. Ф. Поздняков. О плодовитости мойвы Баренцова моря	777
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

В. Ф. Ларионов. О специфичности действия света на размножение птиц	779
Н. А. Ющенко. К вопросу об экспериментальной коронарной недостаточности	782

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

R. D. Bachelis. On analytical solutions of differential equations in partial derivatives of the third order	567
K. K. Billevich. On the identity of two algebraic fields of order n	571
E. V. Glivenko. On Hausdorf type measures	575
Yu. J. Kaazik. On a class of iteration processes for the solution of the operation equations	579
M. A. Naimark. On irreducible linear representations of a complete Lorenz group	583
A. I. Polak. On sufficient and necessary conditions for complete approximative solvability of equations of a very general nature	587
M. K. Potapov. Insertion theorems for analytical functions of many variables	591

MECHANICS

K. P. Stanukovich. Some unsteady two- and three-dimensional gas flows	595
---	-----

FLUID MECHANICS

G. V. Gil and A. D. Myshkis. Asymptotic behaviour of solutions of a non-linear boundary problem in the boundary layer theory	599
M. D. Rosenberg. On radial displacement of gas containing oil by water	603
A. M. Feinsilber. Similarity integrals in the hydrodynamic of hyterogeneous and homogeneous processes	607
	563

<i>THEORY OF ELASTICITY</i>	<i>Pages</i>
I. G. Aramanovich. The problem of the pressure on an elastic semiplane with a circular hole	611
<i>PHYSICS</i>	
E. A. Arinstein. The crystallization phenomenon in statistical physics	615
I. G. Kesaev. On the causes responsible for the ordered motion of the cathode spot of an electric arc in a magnetic field	619
A. A. Manenkov, A. M. Prokhorov, P. S. Trukhlayev and G. N. Yakovlev. The hyperfine structure of paramagnetic resonance. The clear spin and magnetic moment of 5,3-year radioactive isotope of Eu ¹⁵²	623
<i>GEOPHYSICS</i>	
N. I. Vulfson. A method of studying downward compensation air currents about developing cumuli	626
A. P. Nikolsky. On the geographic distribution of radio blackouts in high latitudes	628
<i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
S. D. Volkov. A contribution to the theory of the strength of materials	632
Yu. V. Piguzov. An investigation of the internal friction in the γ - and α -phases of high chromium steel	636
<i>CRYSTALLOGRAPHY</i>	
B. K. Vainstein. Scale factor of the intensity curve in the method of radial distribution	640
<i>CHEMISTRY</i>	
I. A. Arbuzova, V. N. Efremova and I. K. Ulezlo. Polymerization in viscous media	645
A. A. Balandin, N. V. Nikiforova and L. Kh. Freidlin. The kinetics and sequence of the hydrogenation of bonds in peroxides on a nickel catalyst	649
I. I. Bardyshev, V. V. Kokhomskaya and L. I. Ukhova. Neo-abietinic acid, the primary acid of the resin from <i>Pinus silvestris</i>	653
V. L. Veisser, V. D. Riabov and B. I. Kryvelev. The catalytic cracking of ethylenedenediisopropylbenzene	655
G. M. Panchenkov, V. D. Moiseyev and A. V. Makarov. On the separation of boron isotopes by chemical exchange	659
S. I. Sadykhzade, I. V. Avgushevich and A. D. Petrov. The synthesis of trialkyl butadienylsilanes	662
A. V. Topchiev and V. N. Andronov. Alkylation of benzene by ethylene in the presence of various phosphoric acids containing fluorine and boron fluoride	666
M. M. Shemiakin, M. N. Kolosov, M. G. Karapetian and E. S. Chaman. The initial phases of tetracycline synthesis	669
<i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
N. N. Avgul and A. V. Kiselev. Adsorption energy of hydrocarbons on graphite	673
V. T. Bykov and O. E. Presniakova. A dynamical method in the investigation of the structure and specific surface area of adsorbents	677
L. N. Guseva and B. I. Ovechkin. The thermoelectric properties of chromium silicides	681
S. Yu. Elovich and V. N. Prusakov. Radiometric study of the chromatography of two- and three-valent ions within a concentration range of 10^{-1} to 10^{-9} n	684
A. V. Kariakin and A. V. Shabla. The use of infrared absorption spectra in studying the sensibilization of the photooxidation of organic compounds by anthraquinone derivatives	688
D. V. Kokoulina and B. N. Kabanov. On negative difference effect in the anodic polarization of magnesium	692
G. L. Natanson. The deposition of aerosol particles on a cylinder in a flow by electrostatic attraction	696
An. N. Nesmeianov, L. A. Smakhtin and V. I. Lebedev. Measurement of vapour pressure of Au — Ag and Au — Cu solid solutions	700
L. M. Romanov, B. A. Dolgoplosk and B. L. Erusalimsky. Reactions of free radicals in solutions. The thermal decomposition of triazines in various solutions	703
L. M. Sverdlov. Characteristic frequencies of olefines	706
N. D. Sokolov. On the relation between activation energy and heat of reaction	710
M. Usanovich. On the liquidus and solidus equations for ideal systems	714
E. F. Chaikovsky. Some data on heterodiffusion coefficients in Cu — Ni, Fe — Ni, Fe — Cr alloys with distorted as well as undistorted crystal lattice	716

	<i>Pages</i>
M. E. Yanitskaya, A. A. Zhukhovitsky and S. Z. Bokstein. Influence of admixtures on the rate of selfdiffusion	720
CHEMICAL TECHNOLOGY	
K. P. Lavrovsky, A. L. Rosental and A. Kh. Eglit. On the interaction of iron ores with methane in a «boiling» layer	724
GEOLOGY	
S. N. Ivanov. On the genesis of pyrite deposits in the Urals	729
VI. A. Komar. A contribution to the stratigraphy of the Ordovician and Silurian of the middle reach of the Viluy river	733
V. V. Melnitsky. On the manifestation of boron in the Taghil-Kushvinsk region of the Urals	736
O. K. Chedia. The late quaternary transversal upheavals of the Darva	739
V. N. Shilov. On the Middle Miocene basalt rocks in the western part of South Sakhalin	743
MINERALOGY	
R. P. Rafalsky and Yu. M. Dymkov. On the tube pseudomorphoses of argentite as substitute for the native wire silver and the temperature of their formation	746
N. N. Smolianinova and V. A. Moleva. Phenacite from the Batystau deposit (Central Kazakhstan)	749
CYTOLOGY	
V. J. Brodsky. Nucleic acids in moto neurons of the spinal cord during narcosis (quantitative cytochemical analysis)	753
K. K. Surikova. Cytochemical investigation of the cycle of seminiferous epithelium in white mice	756
HISTOLOGY	
A. F. Nikiforov. The response of a sensory neuron to the severing of its dendrites	760
MICROBIOLOGY	
G. I. Vorobieva. A contribution to the investigation of the rôle played by bacteria of the genus <i>Pseudomonas</i> in petroleum microbiology	763
I. V. Maximova. Development and certain peculiarities of metabolism in purple bacteria, as affected by light of different spectral composition	766
PLANT PHYSIOLOGY	
P. A. Vlasiuk, G. V. Porutsky and S. V. Cherednichenko. Supplementary extraradical fertilization with thiamin, and the growth of the plant at the period of flowering	769
M. V. Ulubekova. A contribution to the study of the isotopic composition of oxygen in cells of algae during photosynthesis	772
M. Kh. Chaylakhian and L. P. Khlopenkova. On the rôle played by leaves in the development of winter plants	774
ZOOLOGY	
Yu. F. Pozdniakov. On the fertility of Barents sea <i>Mallotus villosus</i>	777
PHYSIOLOGY	
V. Th. Larionov. On the specificity of the action of light upon reproductions of birds	779
N. A. Yushchenko. On the experimental coronary insufficiency	782

Р. Д. БАЧЕЛИС

ОБ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕШЕНИЯХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 11 IX 1956)

Возникновение аналитической теории дифференциальных уравнений в частных производных связано с работой С. В. Ковалевской ⁽¹⁾, где доказана известная теорема о существовании и единственности решения системы вида Ковалевской. Но теорема Ковалевской не дает ответа на вопрос о существовании и единственности решения, если система или краевые условия не приводятся к требуемому виду. Этот вопрос исследовали Мерэй ⁽²⁾, Н. М. Гюнтер ⁽³⁾, С. Л. Соболев ^(4,5) и ряд других математиков.

Гюнтер предложил использовать для решения уравнения в частных производных уравнение в конечных разностях, возникающее при дифференцировании исходного уравнения и позволяющее определить начальные значения всех производных искомой функции. Соболев распространил метод Гюнтера на систему уравнений первого порядка.

В настоящей работе метод Гюнтера применяется для уравнения

$$\Phi(x_1, x_2, x_3; \frac{\partial^{s_1+s_2+s_3} v}{\partial x_1^{s_1} \partial x_2^{s_2} \partial x_3^{s_3}}) = 0 \quad (s_1 \geq 0, s_2 \geq 0, s_3 \geq 0; s_1 + s_2 + s_3 \leq 3) \quad (1)$$

при граничных условиях

$$v|_{x_1=0} = 0, \quad v|_{x_2=0} = 0, \quad v|_{x_3=0} = 0. \quad (2)$$

Требуется найти решение, аналитическое в некоторой окрестности начала координат. Обозначая

$$\left(\frac{\partial^{l_1+l_2+l_3} v}{\partial x_1^{l_1} \partial x_2^{l_2} \partial x_3^{l_3}} \right)_{(0)} = f(l_1, l_2, l_3), \quad \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x_1^{r_1} \partial x_2^{r_2} \partial x_3^{r_3}} \right)_{(0)} = \alpha_{r_1 r_2 r_3}$$

$$(r_1 \geq 0, r_2 \geq 0, r_3 \geq 0, r_1 + r_2 + r_3 = 3),$$

путем дифференцирования исходного уравнения и граничных условий получим разностное уравнение

$$\sum_{\substack{r_1+r_2+r_3=3 \\ r_1, r_2, r_3 \geq 0}} \alpha_{r_1 r_2 r_3} f(l_1 + r_1 - 1, l_2 + r_2 - 1, l_3 + r_3 - 1) = \psi(l_1, l_2, l_3) \quad (3)$$

$$(l_1 > 0, l_2 > 0, l_3 > 0, l_1 + l_2 + l_3 = n)$$

при условиях

$$f(l_1, l_2, l_3) = 0 \quad (l_1 l_2 l_3 = 0), \quad (4)$$

причем $\psi(l_1, l_2, l_3)$ выражается через производные v порядка ниже $l_1 + l_2 + l_3$. Пользуясь (3) и (4), можно, зная производные v до порядка $n-1$ включительно, получить разностное уравнение для определения производных порядка n и т. д. При этом надо выяснить, имеет ли решение полученное разностное уравнение и имеет ли формально составленный степенной ряд отличный от нулевого радиус сходимости.

Введем обозначение

$$\sum_{\substack{r_1+r_2+r_3=3 \\ r_1, r_2, r_3 \geq 0}} \alpha_{r_1 r_2 r_3} x_1^{r_1} x_2^{r_2} x_3^{r_3} = P(x_1, x_2, x_3).$$

Коэффициенты P и переменные x_1, x_2, x_3 рассматриваются в комплексной плоскости.

Теорема. Пусть

1) Ни при каких x_1, x_2, x_3 , удовлетворяющих условию $|x_1| = |x_2| = |x_3| = 1$, P не обращается в нуль.

2) При любых фиксированных x_2 и x_3 , удовлетворяющих условию $|x_2| = |x_3| = 1$, существует единственное значение x_1 такое, что

$$P(x_1, x_2, x_3) = 0, \quad \partial P / \partial x_1 \neq 0; \quad |x_1| < 1.$$

Это значение x_1 обозначим через $x_1(x_2, x_3)$. Аналогично введем обозначения $x_2(x_3, x_1)$ и $x_3(x_1, x_2)$.

3) Система интегральных уравнений

$$\varphi_{12}\left(\frac{x_1}{x_2}\right) + \oint_{|x_2^{(0)}|=1} \oint_{|x_3^{(0)}|=1} \varphi_{13}\left(\frac{x_1^{(0)}}{x_3^{(0)}}\right) \frac{\frac{x_1}{x_2} x_2(x_3^{(0)}, x_1^{(0)})}{x_1^{(0)} - \frac{x_1}{x_2} x_2(x_3^{(0)}, x_1^{(0)})} \frac{dx_1^{(0)} dx_3^{(0)}}{x_1^{(0)} x_3^{(0)}} = 0 \quad (5)$$

$$\varphi_{13}\left(\frac{x_1}{x_3}\right) + \oint_{|x_1^{(0)}|=1} \oint_{|x_2^{(0)}|=1} \varphi_{12}\left(\frac{x_1^{(0)}}{x_2^{(0)}}\right) \frac{\frac{x_1}{x_3} x_3(x_1^{(0)}, x_2^{(0)})}{x_1^{(0)} - \frac{x_1}{x_3} x_3(x_1^{(0)}, x_2^{(0)})} \frac{dx_1^{(0)} dx_2^{(0)}}{x_1^{(0)} x_2^{(0)}} = 0$$

не имеет нетривиальных решений. Аналогичное требование накладывается на две другие системы интегральных уравнений, получаемые круговыми подстановками всех индексов.

Тогда найдется номер n_0 , зависящий только от коэффициентов P , такой, что для всякого $n \geq n_0$ уравнение (3) при условиях (4) имеет решение, удовлетворяющее неравенству

$$|f(l_1, l_2, l_3)| \leq C \max |\psi(l_1, l_2, l_3)|, \quad (6)$$

где C не зависит от n .

Доказательство. Сначала решаем (3), не обращая внимания на условия (4). Выберем произвольную точку $(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)})$ и потребуем, чтобы

$$\psi(l_1, l_2, l_3) = \begin{cases} 1 & \text{при } (l_1 - l_1^{(0)})^2 + (l_2 - l_2^{(0)})^2 + (l_3 - l_3^{(0)})^2 = 0, \\ 0 & \text{при } (l_1 - l_1^{(0)})^2 + (l_2 - l_2^{(0)})^2 + (l_3 - l_3^{(0)})^2 > 0. \end{cases} \quad (7)$$

Составим

$$f(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) = \frac{1}{2\pi i^3} \oint_{|x_1|=1} \oint_{|x_2|=1} \oint_{|x_3|=1} \frac{x_1^{l_1 - l_1^{(0)}} x_2^{l_2 - l_2^{(0)}} x_3^{l_3 - l_3^{(0)}} dx_1 dx_2 dx_3}{P(x_1, x_2, x_3)}.$$

Этот интеграл существует согласно условию 1) теоремы. Как функция от l_1, l_2, l_3 он удовлетворяет (3) при $\psi(l_1, l_2, l_3)$, заданной с помощью (7). Решение (3) при произвольной $\psi(l_1, l_2, l_3)$ имеет вид

$$f_1(l_1, l_2, l_3) = \sum_{\substack{l_1^{(0)} + l_2^{(0)} + l_3^{(0)} = n \\ l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)} > 0}} \psi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) f(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}).$$

Произведя в уравнении (3) замену

$$f(l_1, l_2, l_3) = f_1(l_1, l_2, l_3) + f_2(l_1, l_2, l_3), \quad (8)$$

получим однородное уравнение

$$\sum_{\substack{r_1+r_2+r_3=3 \\ r_1, r_2, r_3 \geq 0}} \alpha_{r_1 r_2 r_3} f_2(l_1 + r_1 - 1, l_2 + r_2 - 1, l_3 + r_3 - 1) = 0 \quad (9)$$

при неоднородных граничных условиях

$$f_2(l_1, l_2, l_3) = -f_1(l_1, l_2, l_3), \quad (l_1 l_2 l_3 = 0). \quad (10)$$

Для решения (9) при условиях (10) построим некоторую систему функций. Выберем произвольную точку $(0, l_2^{(0)}, l_3^{(0)})$ и построим

$$f_1(l_1, l_2, l_3; l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint_{|x_2|=1} \oint_{|x_3|=1} x_1^{l_1} x_2^{l_2 - l_2^{(0)} - 1} x_3^{l_3 - l_3^{(0)} - 1} dx_2 dx_3.$$

Аналогично построим $f_2(l_1, l_2, l_3; l_3^{(0)}, l_1^{(0)})$ и $f_3(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)})$. При этом:

1) каждая из функций f_1, f_2, f_3 как функция от l_1, l_2, l_3 удовлетворяет (9);

$$2) f_1(0, l_2, l_3; l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) = \begin{cases} 1 & \text{при } (l_2 - l_2^{(0)})^2 + (l_3 - l_3^{(0)})^2 = 0, \\ 0 & \text{при } (l_2 - l_2^{(0)})^2 + (l_3 - l_3^{(0)})^2 > 0 \end{cases}$$

и аналогично для f_2 и f_3 ;

3) существует константа k ($0 < k < 1$) такая, что

$$|f_1(l_1, l_2, l_3; l_2^{(0)}, l_3^{(0)})| \leq k^{l_1 + |l_2 - l_2^{(0)}| + |l_3 - l_3^{(0)}|}.$$

Для каждой точки $(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)})$, удовлетворяющей условию

$$l_1^{(0)} l_2^{(0)} l_3^{(0)} = 0,$$

составим соответствующую f_1, f_2 или f_3 , причем для точки $(n, 0, 0)$ можно брать произвольно f_2 или f_3 и аналогично для точек $(0, n, 0)$ и $(0, 0, n)$. Будем искать решение (9) при условиях (10) в виде линейной комбинации из f_j . Любая их линейная комбинация будет решением (9), и останется лишь удовлетворить условиям (10). При этом возможны осложнения вблизи точек $(n, 0, 0)$, $(0, n, 0)$ и $(0, 0, n)$. Чтобы избежать этих осложнений, подвергнем преобразованию некоторые f_j . Обозначим через p наименьшее целое неотрицательное число, для которого

$$\frac{2k^{2p+2}}{1-k^2} = \theta < 1.$$

Рассмотрим случай $p > 0$. Для $p = 0$ описываемое преобразование проводить не нужно.

Рассмотрим совокупность точек, удовлетворяющих условию

$$l_1^{(0)} + l_2^{(0)} + l_3^{(0)} = n, \quad l_2^{(0)} l_3^{(0)} = 0; \quad 0 \leq l_2^{(0)} \leq p, \quad 0 \leq l_3^{(0)} \leq p.$$

Выберем произвольную точку из указанной совокупности. Составим функцию

$$\begin{aligned} h_1(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) &= \sum_{m_3^{(0)}=0}^{\infty} \xi(m_3^{(0)}) f_2(l_1, l_2, l_3; m_3^{(0)}; n - m_3^{(0)}) + \\ &+ \sum_{m_2^{(0)}=0}^{\infty} \eta(m_2^{(0)}) f_3(l_1, l_2, l_3; m_2^{(0)}; n - m_2^{(0)}) \end{aligned}$$

и потребуем, чтобы

$$\begin{aligned} &h_1(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) = \\ &= \begin{cases} 1 & \text{при } (l_1 - l_1^{(0)})^2 + (l_2 - l_2^{(0)})^2 + (l_3 - l_3^{(0)})^2 = 0, \\ 0 & \text{при } (l_1 - l_1^{(0)})^2 + (l_2 - l_2^{(0)})^2 + (l_3 - l_3^{(0)})^2 > 0, \quad l_2^{(0)} l_3^{(0)} = 0. \end{cases} \end{aligned}$$

Это требование представляет бесконечную систему линейных уравнений, решение которой, как можно проверить, существует, если (5) не имеет нетривиальных решений. Аналогичным образом составим функции $h_2(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)})$ и $h_3(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)})$.

Далее ищем решение (9) при условиях (10) в виде

$$\begin{aligned}
 f_2(l_1, l_2, l_3) = & \sum_{\substack{l_2^{(0)} l_3^{(0)} = 0; \\ 0 \leq l_2^{(0)}, l_3^{(0)} \leq p}} \xi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) h_1(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) + \\
 & + \sum_{\substack{l_3^{(0)} l_1^{(0)} = 0; \\ 0 \leq l_3^{(0)}, l_1^{(0)} \leq p}} \xi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) h_2(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) + \\
 & + \sum_{\substack{l_1^{(0)} l_2^{(0)} = 0; \\ 0 \leq l_1^{(0)}, l_2^{(0)} \leq p}} \xi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) h_3(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) + \\
 & + \sum_{l_1^{(0)} = 0; l_2^{(0)}, l_3^{(0)} > p} \xi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) f_1(l_1, l_2, l_3; l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) + \\
 & + \sum_{l_2^{(0)} = 0; l_1^{(0)}, l_3^{(0)} > p} \xi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) f_2(l_1, l_2, l_3; l_3^{(0)}, l_1^{(0)}) + \\
 & + \sum_{l_3^{(0)} = 0; l_1^{(0)}, l_2^{(0)} > p} \xi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)}) f_3(l_1, l_2, l_3; l_1^{(0)}, l_2^{(0)}). \quad (11)
 \end{aligned}$$

Подставляя в (11) граничные условия (10), получим систему из $3n$ линейных алгебраических уравнений с $3n$ неизвестными (по числу граничных точек). Эта система может быть решена способом итераций. Получив $\xi(l_1^{(0)}, l_2^{(0)}, l_3^{(0)})$ для всех граничных точек, из (11) определяем $f_2(l_1, l_2, l_3)$, а затем из (8) определяем $f(l_1, l_2, l_3)$. Полученная $f(l_1, l_2, l_3)$ будет удовлетворять оценке (6).

Из доказанной теоремы существования вытекает единственность решения (9) при условиях (10) согласно общей теории линейных алгебраических уравнений.

На основании оценки (6) и единственности решения способом, аналогичным использованному в ^(3,4), доказывается существование и единственность решения дифференциального уравнения.

Московский
лесотехнический институт

Поступило
10 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. V. K o w a l e v s k y, J. f. reine u. angew. Math., 80 (1875). ² M e r a y (avec la collaboration de Riquier), Ann. del'École norm., s r. 3, 7 (1890). ³ Н. М. Г ю н т е р, Матем. сборн., 32 (1925). ⁴ С. Л. С о б о л е в, Матем. сборн., 38 (1931). ⁵ С. Л. С о б о л е в, Тр. Физ.-матем. инст. им. В. А. Стеклова, 5 (1934).

К. К. БИЛЛЕВИЧ

О ТОЖДЕСТВЕННОСТИ ДВУХ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ n -ГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 12 VII 1956)

§ 1. Области $(1)^{(h)}$ и последовательности $\{1\}^{(h)}$ точек решетки $[\omega]$, повторяющейся умножением. Рассмотрим в n -мерном комплексном пространстве K_n n -мерную решетку, повторяющуюся умножением, с базисными точками $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$. Предположим, что первые r координат $\omega_k^{(1)}, \omega_k^{(2)}, \dots, \omega_k^{(r)}$ у всякой базисной точки ω_k вещественны, остальные же $n-r=2t$ координат — комплексные числа: $\omega_k^{(r+1)} = \rho_k^{(1)} + i\sigma_k^{(1)}, \omega_k^{(r+2)} = \rho_k^{(1)} - i\sigma_k^{(1)}, \dots, \omega_k^{(n-1)} = \rho_k^{(t)} + i\sigma_k^{(t)}, \omega_k^{(n)} = \rho_k^{(t)} - i\sigma_k^{(t)}$.

В n -мерном сигнатурном пространстве $R_{n,t}$, соответствующем пространству K_n (1) , рассматриваемой решетке будет соответствовать решетка $[\omega]$, также повторяющаяся умножением, у всякой точки которой все координаты вещественны. Всякой базисной точке ω_k будет соответствовать точка с вещественными координатами $\omega_k^{(1)}, \omega_k^{(2)}, \dots, \omega_k^{(r)}, \rho_k^{(1)}, \sigma_k^{(1)}, \dots, \rho_k^{(t)}, \sigma_k^{(t)}$, которая будет базисной точкой решетки $[\omega]$. Всякая точка решетки $[\omega]$ имеет координаты, равные значениям n форм

$$\xi^{(i)} = \omega_1^{(i)} x_1 + \omega_2^{(i)} x_2 + \dots + \omega_n^{(i)} x_n, \quad i = 1, 2, \dots, r,$$

$$\eta^{(j)} = \rho_1^{(j)} x_1 + \dots + \rho_n^{(j)} x_n, \quad \xi^{(j)} = \sigma_1^{(j)} x_1 + \dots + \sigma_n^{(j)} x_n, \quad j = 1, 2, \dots, t,$$

при определенных целых рациональных значениях x_1, x_2, \dots, x_n . Числа $|\xi^{(1)}|, |\xi^{(2)}|, \dots, |\xi^{(r)}|, \eta^{(1)^2} + \zeta^{(1)^2} = \tau^{(1)}, \dots, \eta^{(t)^2} + \zeta^{(t)^2} = \tau^{(t)}$ суть параметры точки $(\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \dots, \xi^{(r)}, \eta^{(1)}, \zeta^{(1)}, \dots, \eta^{(t)}, \zeta^{(t)})$.

Область пространства $R_{n,t}$, у всякой точки которой все параметры, за исключением какого-нибудь k -го, не больше единицы, а k -й может быть каким угодно, назовем областью $(1)^{(h)}$. Тогда 1 решетки $[\omega]$ лежит на границе области $(1)^{(h)}$. Будем увеличивать k -й параметр точки 1, оставляя все прочие ее параметры неизменными, тогда объем соответствующего точке норменного тела будет возрастать, и когда он превысит в 2^n раз объем основного параллелепипеда решетки, то, согласно теореме Минковского о выпуклом теле с центром симметрии в точке решетки, внутри тела окажутся по крайней мере две точки решетки, находящиеся в области $(1)^{(h)}$, симметричные друг с другом относительно начала координат и имеющие, следовательно, соответственно равные параметры. По мере дальнейшего увеличения норменного тела внутрь его будут попадать все новые и новые пары точек решетки. Из каждой пары будем выбирать лишь одну точку.

Расположив выбранные таким образом точки в порядке возрастания их k -х параметров, мы получим последовательность точек, которую назовем последовательностью $\{1\}^{(h)}$.

§ 2. Вычисление последовательностей $\{1\}^{(h)}$. Рассмотрим случай, когда $r=n, t=0$; формы (1) будут

$$\xi^{(i)} = \omega_1^{(i)} x_1 + \omega_2^{(i)} x_2 + \dots + \omega_n^{(i)} x_n, \quad i = 1, 2, \dots, n;$$

коэффициенты всех форм действительные числа. Координаты всякой точки решетки $[\omega]$ — сопряженные целые алгебраические числа n -го порядка.

Положим $k = 1$. В последовательность $\{1\}^{(1)}$ условимся включать точки с положительными координатами $\xi^{(1)}$. Проведем через базисные точки $\omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n$ и начало координат $(n-1)$ -мерную плоскость Q_0 . В ней будет находиться $(n-1)$ -мерная параллелепипедальная система точек решетки $[\omega]$ с основными векторами $\vec{O}\omega_2, \vec{O}\omega_3, \dots, \vec{O}\omega_n$. Всю решетку $[\omega]$ представляем себе состоящей из бесчисленного множества таких $(n-1)$ -мерных параллелепипедальных систем, расположенных в параллельных $(n-1)$ -мерных плоскостях $\dots, Q_{-2}, Q_{-1}, Q_0, Q_1, Q_2, \dots$ проходящих соответственно через точки $\dots, -2\omega_1, -\omega_1, 0, \omega_1, 2\omega_1, \dots$ и получаемых из одной какой-либо системы, например системы плоскости Q_0 , путем переноса ее параллельно вектору $\vec{O}\omega_1$ на прочие плоскости.

Вследствие симметрии решетки $[\omega]$ относительно начала координат оказывается достаточным рассматривать лишь плоскости Q_0, Q_1, Q_2, \dots . Для вычисления последовательности $\{1\}^{(1)}$ нужно находить последовательно точки решетки $[\omega]$, находящиеся на плоскостях Q_0, Q_1, Q_2, \dots внутри области $(1)^{(h)}$. Обозначим через p_1, p_2, \dots, p_n значения переменных x_1, x_2, \dots, x_n , соответствующие какой-либо точке последовательности $\{1\}^{(1)}$; p_1 есть номер плоскости Q_{p_1} , на которой лежит точка. Способ вычисления p_1, p_2, \dots, p_n состоит в следующем: зная p_1 , находим значения p_2 из условий

$$-\alpha_1 < \begin{vmatrix} \omega_1^{(2)} & \omega_1^{(3)} & \dots & \omega_1^{(n)} \\ \omega_3^{(2)} & \omega_3^{(3)} & \dots & \omega_3^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_n^{(2)} & \omega_n^{(3)} & \dots & \omega_n^{(n)} \end{vmatrix} p_1 + \begin{vmatrix} \omega_2^{(2)} & \omega_2^{(3)} & \dots & \omega_2^{(n)} \\ \omega_3^{(2)} & \omega_3^{(3)} & \dots & \omega_3^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_n^{(2)} & \omega_n^{(3)} & \dots & \omega_n^{(n)} \end{vmatrix} p_2 < \alpha_1,$$

где $\alpha_1 = |A_{11}| + |A_{12}| + \dots + |A_{1,n-1}|$, а $A_{11}, A_{12}, \dots, A_{1,n-1}$ — миноры первой строки какого-либо из определителей, входящего в условия; для каждой пары значений p_1, p_2 значения p_3 находим из условий

$$-\alpha_2 < \begin{vmatrix} \omega_1^{(3)} & \omega_1^{(4)} & \dots & \omega_1^{(n)} \\ \omega_3^{(3)} & \omega_3^{(4)} & \dots & \omega_3^{(n)} \\ \omega_4^{(3)} & \omega_4^{(4)} & \dots & \omega_4^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_n^{(3)} & \omega_n^{(4)} & \dots & \omega_n^{(n)} \end{vmatrix} p_1 + \begin{vmatrix} \omega_2^{(3)} & \omega_2^{(4)} & \dots & \omega_2^{(n)} \\ \omega_4^{(3)} & \omega_4^{(4)} & \dots & \omega_4^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_n^{(3)} & \omega_n^{(4)} & \dots & \omega_n^{(n)} \end{vmatrix} p_2 + \begin{vmatrix} \omega_3^{(3)} & \omega_3^{(4)} & \dots & \omega_3^{(n)} \\ \omega_4^{(3)} & \omega_4^{(4)} & \dots & \omega_4^{(n)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_n^{(3)} & \omega_n^{(4)} & \dots & \omega_n^{(n)} \end{vmatrix} p_3 < \alpha_2,$$

где $\alpha_2 = |A_{21}| + |A_{22}| + \dots + |A_{2,n-2}|$, а $A_{21}, A_{22}, A_{2,n-2}$ — миноры первой строки какого-либо из определителей условий, и т. п. Наконец, для каждой вычисленной системы значений p_1, p_2, \dots, p_{n-1} значения p_n находим из условий

$$-1 < \omega_1^{(1)} p_1 + \dots + \omega_n^{(1)} p_n < 1, \quad -1 < \omega_1^{(2)} p_1 + \dots + \omega_n^{(2)} p_n < 1, \dots \\ \dots, \quad -1 < \omega_1^{(n)} p_1 + \dots + \omega_n^{(n)} p_n < 1.$$

На некоторых первых плоскостях Q_i внутри области $(1)^{(1)}$ могут оказаться точки с отрицательными координатами $\xi^{(1)}$. Для таких точек нужно вычислять точки, симметричные им относительно начала координат, и включать последние в последовательность $\{1\}^{(1)}$.

Если нужно узнать, есть ли в последовательности $\{1\}^{(1)}$ точка с наперед заданной координатой $\xi^{(1)} = h$, то номер i плоскости Q_i , на которой такая точка может найтись, ограничивается условиями $[\delta_1 / |\Delta|] \leq i \leq [\delta / |\Delta|]$, где Δ — определитель системы (1), $\delta = |A_1| h + |A_2| + \dots + |A_n|$, $\delta_1 = |A_1| h - |A_2| - \dots - |A_n|$, а A_1, A_2, \dots, A_n — миноры первого столбца определителя Δ . Приведенный способ вычисления последовательности $\{1\}^{(h)}$ для случая $r = n, t = 0, k = 1$ без труда распространяется и на всякие другие случаи, которые могут представиться.

§ 3. Решение задачи о тождественности двух алгебраических полей n -го порядка. Пусть ρ и ρ_1 — соответственно какие-либо из корней двух неприводимых алгебраических уравнений $f(x) = 0$, $f_1(x) = 0$ n -й степени с целыми рациональными коэффициентами и старшими коэффициентами, равными единице. Пусть Ω_ρ , Ω_{ρ_1} — поля, порождаемые соответственно корнями ρ , ρ_1 . Если поля Ω_ρ , Ω_{ρ_1} тождественны, то дискриминанты D_ρ , D_{ρ_1} уравнений могут отличаться лишь рациональными квадратными множителями, т. е. можно полагать: $D_\rho = \bar{\alpha}^2 D$, $D_{\rho_1} = \bar{\alpha}_1^2 D$, где $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}_1$, D — целые рациональные числа и D уже не имеет квадратных делителей.

Предположим, что $[\omega]$, $[\tau]$ — решетки, соответствующие кольцам всех целых чисел полей Ω_ρ , Ω_{ρ_1} . В случае тождественности полей при определенном соответствии между корнями уравнений решетки будут совпадать, поэтому, если построить две последовательности $\{1\}^{(k)}$ — одну в решетке $[\omega]$, а другую в решетке $[\tau]$, то при одинаковых k эти последовательности должны состоять из одних и тех же точек.

Если в первой последовательности найти первые n некомпланарных с началом точек $\alpha_i = a_{i1}\omega_1 + a_{i2}\omega_2 + \dots + a_{in}\omega_n$ ($i = 1, 2, \dots, n$), то они должны совпадать соответственно с первыми n некомпланарными с началом точками $\beta_i = b_{i1}\omega_1 + b_{i2}\omega_2 + \dots + b_{in}\omega_n$ ($i = 1, 2, \dots, n$) второй последовательности. Точки $\alpha_i = a_{i1}\omega_1 + a_{i2}\omega_2 + \dots + a_{in}\omega_n$ ($i = 1, 2, \dots, n$) некомпланарны с началом, если определитель n -го порядка $|a_{ik}|$, составленный из коэффициентов при ω_i точек, не равен нулю.

Приравняв соответствующие точки, мы получим n уравнений с целыми рациональными коэффициентами. Так как $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ выражаются линейно через $1, \rho, \dots, \rho^{n-1}$, а $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ — через $1, \rho_1, \dots, \rho_1^{n-1}$, то при помощи этих уравнений мы сможем выразить ρ_1 через $1, \rho, \dots, \rho^{n-1}$ и, наоборот, ρ через $1, \rho_1, \dots, \rho_1^{n-1}$ и значит найти переходные функции от уравнения $f(x) = 0$ к уравнению $f_1(x) = 0$ и от уравнения $f_1(x) = 0$ к уравнению $f(x) = 0$. Поскольку мы не можем заранее установить нужного соответствия между корнями уравнений, то практически нужно поступать так: вычислив в какой-либо последовательности $\{1\}^{(k)}$ решетки $[\tau]$ (или $[\omega]$) n первых некомпланарных с началом точек $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, будем далее вычислять последовательности $\{1\}^{(k)}$ в другой решетке $[\omega]$ (или $[\tau]$), полагая $k = 1, 2, \dots, r + t$. В случае тождественности полей Ω_ρ , Ω_{ρ_1} в какой-либо из этих последовательностей найдутся n первых некомпланарных с началом точек $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ таких, что у всякой точки β_i k -я координата будет равна k -й координате соответствующей точки α_i , а прочие координаты будут равны координатам точки α_i , может быть не соответственно, а взятым в каком-либо ином порядке.

Можно решать вопрос о тождественности полей Ω_ρ , Ω_{ρ_1} , не зная базиса кольца всех целых чисел ни одного из полей. Базис всех целых чисел поля Ω_ρ , как известно, можно представить в виде

$$\omega_1 = 1, \omega_2 = \frac{\rho + a_{22}}{\alpha_2}, \dots, \omega_n = \frac{\rho^{n-1} + a_{n2}\rho^{n-2} + \dots + a_{nn}}{\alpha_n},$$

где $0 \leq a_{ij} \leq \alpha_i - 1$, следовательно, будем иметь

$$\rho_1^k = x_{k1} + \frac{\rho + a_{22}}{\alpha_2} x_{k2} + \dots + \frac{\rho^{n-1} + a_{n2}\rho^{n-2} + \dots + a_{nn}}{\alpha_n} x_{kn}, \quad k = 1, \dots, n-1,$$

и, значит, $\alpha \rho_1^k = y_{k1} + \rho y_{k2} + \dots + \rho^{n-1} y_{kn}$, $k = 1, 2, \dots, n-1$, где y_{ki} — целые рациональные числа, а α — общее наименьшее кратное чисел $\alpha_1, \dots, \alpha_n$; α находится среди целых рациональных делителей числа $\bar{\alpha}$.

Таким образом, числа $\alpha \rho_1, \alpha \rho_1^2, \dots, \alpha \rho_1^{n-1}$ принадлежат кольцу $[1, \rho, \dots, \rho^{n-1}]$ и, значит, все точки решетки $[1, \alpha \rho_1, \dots, \alpha \rho_1^{n-1}]$ принадлежат решетке $[1, \rho, \dots, \rho^{n-1}]$.

Если в какой-нибудь последовательности $\{1\}^{(k)}$ решетки $[1, \alpha\rho_1, \dots, \alpha\rho_1^{n-1}]$ вычислить n первых некопланарных с началом точек $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, то в каждой последовательности $\{1\}^{(k)}$ решетки $[1, \rho, \dots, \rho^{n-1}]$ мы должны теперь искать точки, совпадающие с точками $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, не среди первых n некопланарных с началом точек последовательности, а для каждой точки α_i искать особую точку β_i , у которой k -я координата равнялась бы k -й координате точки α_i , а прочие координаты равнялись бы прочим координатам точки α_i , взятым, может быть, в ином порядке.

Пример. Узнать, тождественны ли поля $\Omega_\rho, \Omega_{\rho_1}$, где ρ, ρ_1 — какие-либо из корней, соответственно, уравнений:

$$x^4 - 2x^3 - 7x^2 + 8x + 1 = 0, \quad x^4 - 9x^2 + 9 = 0.$$

Поля чисто вещественные. Базисы полей суть

$$\left[\frac{\rho^3 + 2\rho^2 + \rho - 2}{7}, \rho^2, \rho, 1 \right], \quad \left[\frac{\rho^3}{3}, \frac{\rho^2}{3}, \rho, 1 \right].$$

Дискриминанты полей равны 3600.

Вычислив корни уравнений, составляем две системы форм:

$$\begin{aligned} \xi^{(1)} &= 8,77063x_1 + 11,22306x_2 + 3,35008x_3 + x_4, \\ \xi^{(2)} &= -0,89765x_1 + 5,52289x_2 - 2,35008x_3 + x_4, \\ \xi^{(3)} &= 0,42551x_1 + 1,24103x_2 + 1,11401x_3 + x_4, \\ \xi^{(4)} &= -0,29849x_1 + 0,01299x_2 - 0,11401x_3 + x_4; \\ \xi_1^{(1)} &= 7,33742x_1 + 2,61803x_2 + 2,80251x_3 + x_4, \\ \xi_1^{(2)} &= -7,33742x_1 + 2,61803x_2 - 2,80251x_3 + x_4, \\ \xi_1^{(3)} &= 0,40882x_1 + 0,38196x_2 + 1,07046x_3 + x_4, \\ \xi_1^{(4)} &= -0,40882x_1 + 0,38196x_2 - 1,07046x_3 + x_4. \end{aligned}$$

Точки $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ получаются при следующих четверках значений x_1, x_2, x_3, x_4 : 1, 0, 0, 0; 2, 0, -1, 0; 5, -1, -3, 2; 10, -1, -5, 2, а точки $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ при четверках: 1, 2, -1, 1; 1, 3, 0, -1; 2, -6, -1, 3; 5, 14, -2, 5.

Точки α_1, β_1 будут (8,7706, -0,8976, 0,4255, -0,2984), (8,7709, -0,2988, -0,8976, 0,4255). Первые координаты у точек равны с точностью до четвертых знаков, остальные координаты равны не соответственно. Аналогичное наблюдается у всякой другой пары соответствующих точек. Следовательно, поля тождественны.

Приравняв соответствующие точки, получим систему уравнений:

$$1/7(\rho^3 + 2\rho^2 + \rho - 2) = 1/3(\rho_1^3 + 2\rho_1^2 - 3\rho_1 - 3),$$

$$1/7(2\rho^3 + 4\rho^2 - 5\rho - 4) = 1/3(\rho_1^3 + 3\rho_1^2 - 3),$$

$$1/7(5\rho^3 - 3\rho^2 + 16\rho + 4) = 1/3(2\rho_1^3 + 6\rho_1^2 - 3\rho_1 - 9),$$

$$1/7(10\rho^3 + 13\rho^2 - 25\rho + 1) = 1/3(5\rho_1^3 + 14\rho_1^2 - 6\rho_1 - 15),$$

из которой найдем переходные функции:

$$\rho = \frac{\rho_1^3 + \rho_1^2 - 6\rho_1 - 3}{3}, \quad \rho_1 = \frac{-\rho^3 + 3\rho^2 - 3}{7}.$$

Поступило
12 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Н. Делоне, Д. К. Фаддеев, Теория иррациональностей 3-й степени, М.—Л., 1940.

Е. В. ГЛИВЕНКО
О МЕРЕ ТИПА ХАУСДОРФА

(Представлено академиком П. С. Александровым 5 IX 1956)

Значительный класс мер для множеств, расположенных в евклидовом пространстве или в метрическом пространстве со счетной базой, получается следующей конструкцией. Выбирается счетная система открытых множеств Γ_i таких, что их диаметр $\alpha(\Gamma_i) \rightarrow 0$ при $i \rightarrow \infty$. Пусть области Γ_i покрывают пространство в смысле Витали*. Припишем каждой из областей Γ_i произвольное число $\alpha_i \geq 0$, которое мы назовем элементарной мерой $\text{mes}_\alpha \Gamma_i$ области Γ_i . Зафиксируем произвольное $\varepsilon > 0$. Покроем множество M областями $\Gamma_{i_1}, \Gamma_{i_2}, \dots$ из системы $\{\Gamma_i\}$ такими, что

$d(\Gamma_{i_j}) < \varepsilon$ ($j = 1, 2, \dots$). Рассмотрим $\sum_{j=1}^{\infty} \alpha_{i_j}$. Нижнюю грань таких сумм

по всевозможным покрытиям множества M областями из $\{\Gamma_i\}$ назовем ε -мерой $\text{mes}_\varepsilon M$ множества M . Предел таких мер при стремлении ε к нулю назовем мерой множества M типа Хаусдорфа и обозначим $\text{mes } M$. Частным случаем такой меры является обычная линейная мера Хаусдорфа на плоскости, когда система $\{\Gamma_i\}$ состоит из всех кругов с рациональными координатами центров и рациональными радиусами, а элементарной мерой каждого круга служит его диаметр.

Для того чтобы мера была удобна в употреблении, необходимо, чтобы она обладала так называемым F -свойством, которое заключается в следующем:

- а) если множество M имеет конечную меру, то для любого $\varepsilon > 0$ найдется замкнутое множество $F \subset M$ такое, что $|\text{mes } M - \text{mes } F| < \varepsilon$;
- б) если множество M имеет бесконечную меру, то для любого $N > 0$ найдется замкнутое множество $F \subset M$ такое, что $\text{mes } F > N$.

F -свойство для обычной меры Хаусдорфа применительно к множествам F_σ было доказано в 1952 г. А. С. Безиковичем⁽¹⁾. Ранее Р. А. Минлосом⁽²⁾ было доказано F -свойство для A -множеств в случае одной специальной меры, но, по существу, его доказательство применимо для обычной меры Хаусдорфа. В случае, когда все пространство представимо в виде суммы счетного числа множеств конечной меры, F -свойство доказано и для мер типа Хаусдорфа⁽³⁾.

Настоящая работа посвящена доказательству F -свойства для мер типа Хаусдорфа в общем случае применительно к A -множествам.

Теорема 1. Пусть в метрическом пространстве со счетной базой введена некоторая мера типа Хаусдорфа. Тогда:

- а) Если некоторое A -множество M , расположенное в пространстве R , имеет конечную меру, то, каково бы ни было $\varepsilon > 0$, найдется замкнутое множество $F \subset M$ такое, что $|\text{mes } F - \text{mes } M| < \varepsilon$.
- б) Если некоторое A -множество M имеет бесконечную меру, то, каково бы ни было число N , найдется замкнутое множество $F \subset M$ такое, что $\text{mes } F > N$.

* Это значит, что для любой точки ξ пространства и для любого числа $\varepsilon > 0$ найдется открытое множество из системы $\{\Gamma_i\}$, покрывающее точку ξ , диаметр которого меньше ε .

Пункт а) не отличается от разобранный в ⁽³⁾ случае, когда все пространство имеет конечную меру. Таким образом, подлежит доказательству пункт б). Это доказательство опирается на следующую лемму:

Лемма. Если множество $M \subset R$ есть сумма возрастающей последовательности измеримых множеств $M_1 \subset M_2 \subset \dots \subset M_n \subset \dots$, $M =$

$$= \sum_{i=1}^{\infty} M_i, \text{ то } \lim_{n \rightarrow \infty} \text{mes}_\varepsilon M_n \geq \text{mes}_\varepsilon M.$$

Доказательство. Возможны два случая:

$$1) \lim_{n \rightarrow \infty} \text{mes}_\varepsilon M_n = \infty, \quad 2) \lim_{n \rightarrow \infty} \text{mes}_\varepsilon M_n < \infty.$$

В первом случае утверждение леммы очевидно. Рассмотрим второй случай. Зафиксируем $\delta > 0$. Покроем каждое из множеств M_i системой g_i областей так, чтобы сумма элементарных мер этих областей отличалась от меры $\text{mes}_\varepsilon M_i$ меньше, чем на $\delta/2^i$. Выберем из каждого покрытия g_i конечную систему g_i^* так, чтобы сумма элементарных мер областей из системы g_i^* отличалась от суммы элементарных мер областей из системы g_i меньше, чем на $\delta/2^i$. Каждое покрытие g_i^* состоит из конечного числа n_i областей $G_{i1}^*, \dots, G_{in_i}^*$.

Рассмотрим покрытие g_1^* . Найдется такая подпоследовательность натурального ряда $\alpha_{11} = 1, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1n}, \dots$, что каждая область системы g_1^* либо входит во все покрытия $g_{\alpha_{1i}}^*$, либо не входит ни в одно из них при $i > 1$. Рассмотрим систему $g_{\alpha_{12}}^*$. Для нее также найдется последовательность чисел $\alpha_{21} = \alpha_{12}, \alpha_{22}, \alpha_{23}, \dots$, которая является подпоследовательностью первой последовательности $\{\alpha_{1i}\}$, и каждая область системы $g_{\alpha_{12}}^*$ либо входит в каждую из систем $g_{\alpha_{2i}}^*$ ($i > 1$), либо не входит ни в одну. Аналогичные последовательности найдутся для каждой системы $g_{\alpha_{i1}}^*$. В результате получится ряд последовательностей, каждая следующая из которых является подпоследовательностью предыдущей.

Рассмотрим диагональную последовательность $\{\alpha_{ii}\}$ и в дальнейшем будем иметь дело только с множествами и покрытиями из этой последовательности. Пусть $\{\Gamma_{ih}^0\}$ — система областей из $\{\Gamma_i\}$, каждая из которых входит во все покрытия $g_{\alpha_{ii}}^*$, начиная с некоторого i . Исключим теперь из каждого покрытия $g_{\alpha_{ii}}^*$ области, вошедшие в систему $\{\Gamma_{ih}^0\}$. Оставшуюся при этом систему областей обозначим через $\tilde{g}_{\alpha_{ii}}$.

Будем теперь рассматривать только множества $\tilde{M}_{\alpha_{ii}} = M_{\alpha_{ii}} \cap g_{\alpha_{ii}}$ и их покрытия $\tilde{g}_{\alpha_{ii}}$. Рассмотрим множество $\tilde{M}_{\alpha_{11}}$ и его покрытие $\tilde{g}_{\alpha_{11}}$. Рассмотрим также покрытие $\tilde{g}_{\alpha_{1+q, 1}}$ для какого-либо q . Области покрытия $\tilde{g}_{\alpha_{1+q, 1}}$ по отношению к областям покрытия $\tilde{g}_{\alpha_{11}}$ разделятся на три группы. В первую группу $A_{\alpha_{1+q, 1}}^1$ включим те области покрытия $\tilde{g}_{\alpha_{1+q, 1}}$, которые содержатся целиком внутри покрытия $\tilde{g}_{\alpha_{11}}$. Во вторую группу $B_{\alpha_{1+q, 1}}^1$ включим области из покрытия $\tilde{g}_{\alpha_{1+q, 1}}$, которые содержат как точки $\tilde{g}_{\alpha_{11}}$, так и точки дополнения к $\tilde{g}_{\alpha_{11}}$. И в третью группу $C_{\alpha_{1+q, 1}}^1$ включим оставшиеся в системе $\tilde{g}_{\alpha_{1+q, 1}}$ области.

Рассмотрим систему областей $A_{\alpha_{1+q, 1}}^1$. Можно показать, что найдется такой далекий номер q_0 , что сумма элементарных мер области $A_{\alpha_{1+q, 1}}^1$

отличается от суммы элементарных мер системы $\tilde{g}_{z_{11}}$ меньше, чем на $(2\delta/2^{z_{11}} + 2\delta/2^{z_{1+q, 1}})$.

Рассмотрим теперь систему областей

$$\tilde{g}_{z_{i, 1}} = \tilde{g}_{z_{11}} + B_{z_{1+q, 1}}^1 + C_{z_{1+q, 1}}^1.$$

Прделаем с системой областей $\tilde{g}_{z_{i, 1}}$ то же, что мы проделали только что с системой $\tilde{g}_{z_{11}} = \tilde{g}_{z_{11}}$. При этом мы получим систему областей $\tilde{g}_{z_{i_2, 1}}$ и т. д. Пусть у нас имеется область $\tilde{g}_{z_{i_n, 1}}$. Построим систему областей $\tilde{g}_{z_{i_{n+1}, 1}}$. Рассмотрим множество $\tilde{M}_{z_{i_n, 1}}$ и его покрытие $\tilde{g}_{z_{i_n, 1}}$. Рассмотрим также покрытие $\tilde{g}_{z_{i_n, q, 1}}$ для какого-либо q . Области покрытия $\tilde{g}_{z_{i_n+q, 1}}$ по отношению к областям покрытия $\tilde{g}_{z_{i_n, 1}}$ разделятся на три группы. В первую группу $A_{z_{i_n+q, 1}}^{i_n}$ включим те области покрытия $\tilde{g}_{z_{i_n+q, 1}}$, которые содержатся целиком внутри покрытия $\tilde{g}_{z_{i_n, 1}}$. Во вторую группу $B_{z_{i_n+q, 1}}^{i_n}$ включим те области из покрытия $\tilde{g}_{z_{i_n+q, 1}}$, которые содержат как точки $\tilde{g}_{z_{i_n, 1}}$, так и точки дополнения к $\tilde{g}_{z_{i_n, 1}}$. В третью группу $C_{z_{i_n+q, 1}}^{i_n}$ включим оставшиеся в системе $\tilde{g}_{z_{i_n+q, 1}}$ области.

Рассмотрим систему областей $A_{z_{i_n+q, 1}}^{i_n}$. Найдется такой далекий номер q , что сумма элементарных мер областей $A_{z_{i_n+q, 1}}^{i_n}$ отличается от суммы элементарных мер системы $\tilde{g}_{z_{i_n, 1}}$ меньше, чем на $(2\delta/2^{z_{i_n, 1}} + 2\delta/2^{z_{i_n+q, 1}})$.

Обозначим через $\tilde{g}_{z_{i_{n+1}, 1}} = \tilde{g}_{z_{i_n, 1}} + B_{z_{i_n+q, 1}}^{i_n}$. Получим последовательность систем областей

$$\{\tilde{g}_{z_{i_1, 1}} \subset \tilde{g}_{z_{i_2, 1}} \subset \dots \subset \tilde{g}_{z_{i_n, 1}} \subset \dots\}.$$

Рассмотрим теперь

$$\sum_{j=1}^{\infty} \tilde{g}_{z_{i_j, 1}} = T.$$

Сумма элементарных мер областей T отличается от предела сумм элементарных мер областей $\tilde{g}_{z_{i, 1}}$ не более, чем на 8δ .

В начале доказательства мы выбросили из множеств M_i те части, которые не вошли в конечные покрытия g_i^* . Каждый раз мы выкидывали при этом части множеств M_i , ε -мера которых не превосходила $\delta/2^i$.

Рассмотрим теперь $\sum_{i=1}^{\infty} M_i \setminus \tilde{M}_i$. Это множество будет иметь ε -меру, не превосходящую 2δ . Покроем $\sum_{i=1}^{\infty} M_i \setminus \tilde{M}_i$ системой областей P , сумма элементарных мер которых не превосходит 2δ .

Пусть теперь $\{\Gamma_i\} = S + T + P$. Система $\{\Gamma_i\}$ будет покрывать множество M . Сумма элементарных мер областей этой системы не превосходит 12δ , и так как δ произвольно, то лемма доказана.

Доказательство теоремы. Отобразим наше метрическое пространство R гомеоморфным преобразованием в гильбертово пространство K . При этом наше множество M , являющееся A -множеством в метрическом пространстве, перейдет в некоторое A -множество M^1 в гильбертовом пространстве K ⁽⁴⁾. Определим меру типа Хаусдорфа в гильбертовом пространстве, приписав образам областей Γ_i элементарную меру самих Γ_i . При этом мера множества M^1 в гильбертовом пространстве будет равна мере множества M в пространстве R .

Докажем теорему для множества M^1 в пространстве K . Тем самым теорема будет доказана для множеств M в пространстве R . Построим топологическое произведение пространства K на одномерное евклидово пространство. Это произведение обозначим через L . Пусть наше множество M^1 получается как проекция в пространство K некоторой G_δ , расположенной в пространстве L . Пусть наша G_δ , в свою очередь есть пересечение открытых множеств G_i . Каждое открытое множество G_i мы можем представить в виде суммы счетного числа возрастающих замкнутых множеств f_{ij} . Проекцию множества f_{ij} в пространстве R обозначим через F_{ij} ; $\bigcup_i F_{ij}$ будет замкнутым множеством, содержащимся в множестве M .

Рассмотрим теперь пересечение $F_{ij} \cap M^1$. Зафиксируем числа ε_1 и ε_2 . Согласно лемме мы можем выбрать в каждом G_i такое замкнутое множество f_{ij_0} , чтобы

$$|\text{mes}_{\varepsilon_1} F_{ij_0} \cap M - \text{mes}_{\varepsilon_1} M| < \frac{\varepsilon_2}{2^i}.$$

Так как $\bigcup_i (F_{ij_0} \cap M) = \bigcup_i F_{ij_0}$, то $\bigcup_i (F_{ij_0} \cap M)$ — замкнутое множество. Так как для замкнутого множества из любого покрытия можно выбрать конечное, то верно, что если замкнутое множество является пересечением последовательности множеств, то ε -мера пересечения равна пределу ε -мер пересекающихся множеств.

Зафиксируем N . Выберем ε_1 таким, чтобы $\text{mes}_{\varepsilon_1} M > 2N$, а $\varepsilon_2 < N/2$. Тогда и $\text{mes}_{\varepsilon_1} \bigcup_i F_{ij_0} > \text{mes}_{\varepsilon_1} \bigcup_i F_{ij_0} > N$. Таким образом, теорема доказана.

Из этой теоремы еще не следует, что во всяком A -множестве бесконечной меры можно выбрать замкнутое множество как угодно большой конечной меры. Для обычной меры Хаусдорфа в n -мерном евклидовом пространстве это удастся доказать. Именно имеет место теорема:

Теорема 2. Пусть M есть A -множество бесконечной меры Хаусдорфа μ . Тогда для любого N существует замкнутое множество $F \subset M$ такое, что $\mu F = N$.

Поступило
21 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. S. Besicovitch, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wet. Amsterdam, ser. A, 55, № 3, 339 (1952). ² Р. Л. Минлос, ДАН, 81, № 5 (1951). ³ М. Е. Мунгое, Introduction to Measure and Integration, Cambridge, 1953. ⁴ Ф. Хаусдорф, Теория множеств, 1937, стр. 220.

Ю. Я. КААЗИК

ОБ ОДНОМ КЛАССЕ ИТЕРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ ОПЕРАТОРНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 14 IX 1956)

Для приближенного решения уравнения

$$P(x) = 0, \quad (1)$$

где P (дважды дифференцируемый) оператор из банахова пространства X в нормированное пространство Y , известно несколько итерационных процессов, которые можно представить общей формулой

$$\Delta x_{n+1} = x_{n+1} - x_n = -(E + \alpha R_n)^{-1} [E + (\alpha + 1) R_n] \Gamma_n P(x_n), \quad (2)$$

где E — единичный оператор, $\Gamma_n = [P'(x_n)]^{-1}$, $R_n = 1/2 \Gamma_n P''(x_n) \Gamma_n P(x_n)$ и α — вещественное число.

Например, при $\alpha = 0$ получим «процесс Чебышева» (см. (1)), при $\alpha = -1$ — «процесс касательных гипербола» (см. (2)), при $\alpha = -2$ — процесс, предложенный в (3).

Относительно сходимости процессов (2) к решению уравнения (1) в случае аналитичности оператора P , имеет место следующая теорема.

Теорема 1. Если выполнены условия:

- 1) существует обратный оператор $\Gamma_0 = [P'(x_0)]^{-1}$, причем $\|\Gamma_0 P(x)\| \leq \eta_0$;
- 2) оператор P аналитичен в сфере

$$\|x - x_0\| \leq \frac{\delta_0 \eta_0}{1 - s_0^2 h_0^2 (1 - h_0)}, \quad (3)$$

причем $\left\| \frac{1}{j!} \Gamma_0 P^{(j)}(x_0) \right\| \leq A_0 H_0^{j-1}$ ($j = 2, 3, \dots$);

- 3) величины η_0 , A_0 , H_0 удовлетворяют неравенствам:

$$|\alpha| A_0 H_0 \eta_0 < 1, \quad |\alpha + 1| A_0 H_0 \eta_0 < 1, \quad h_0 = H_0 \delta_0 \eta_0 < 1,$$

где

$$\delta_0 = \frac{1 - (|\alpha| - 1) A_0 H_0 \eta_0}{1 - |\alpha| A_0 H_0 \eta_0}, \quad q_0 = 1 - A_0 \frac{h_0 (2 - h_0)}{(1 - h_0)^2} > 0,$$

$$p_0^2 = \frac{s_0^2 h_0^2}{q_0 (1 - h_0)^2} \leq 1,$$

$$s_0^2 = \frac{[|2 + \alpha| - (|2\alpha + \alpha^2| - 1) A_0 H_0 \eta_0] (A_0 / \delta_0)^2 (1 - h_0) + A_0 \delta_0 (1 - |\alpha| A_0 H_0 \eta_0)^2}{q_0 (1 - h_0)^2 (1 - |\alpha| A_0 H_0 \eta_0)^2},$$

то уравнение (1) имеет в сфере (3) решение x^* , к которому сходится процесс (2) со скоростью

$$\|x^* - x_n\| \leq \frac{a_0^n p_0^{3^n - 1}}{1 - a_0 p_0^6} \delta_0 \eta_0 \quad (a_0 = q_0 (1 - h_0)^3). \quad (4)$$

Доказательство. Покажем, что при замене x_0 на x_1 условия 1) — 3) не нарушаются. Так как Δx_1 можно записать в виде

$$\Delta x_1 = -\Gamma_0 P(x_0) - (E + \alpha R_0)^{-1} R_0 \Gamma_0 P(x_0),$$

то

$$\|\Delta x_1\| \leq \eta_0 + \frac{A_0 H_0 \gamma_0^2}{1 - |\alpha| A_0 H_0 \gamma_0} = \delta_0 \gamma_0.$$

В силу того, что x_1 входит в сферу (3), получаем

$$\|\Gamma_0(P'(x_0) - P'(x_1))\| = \left\| \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \Gamma_0 P^{(1+j)}(x_0) \Delta x_1^j \right\| \leq 1 - q_0 < 1,$$

и, таким образом, существует $Q^{-1} = [E - \Gamma_0(P'(x_0) - P'(x_1))]^{-1}$, причем $\|Q^{-1}\| \leq 1/q_0$. Но тогда существует и $\Gamma_1 = Q^{-1}\Gamma_0$ и, следовательно, условие 1) выполняется при замене x_0 на x_1 .

Нахождение оценок A_1 , H_1 и γ_{11} протекает, например, так:

$$\begin{aligned} \left\| \frac{1}{j!} \Gamma_1 P^{(j)}(x_1) \right\| &\leq \frac{1}{q_0} \left\| \frac{1}{j!} \Gamma_0 P^{(j)}(x_0) \right\| + \frac{1}{q_0} \left\| \frac{1}{j!} \Gamma(P^{(j)}(x_1) - P^{(j)}(x_0)) \right\| \leq \\ &\leq \frac{1}{q_0} \left\{ A_0 H_0^{j-1} + A_0 H_0^{j-1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(j+i)!}{j! i!} h_0^i \right\} = \frac{A_0 H_0^{j-1}}{q_0 (1 - h_0)^{j+1}}, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{A_0}{q_0 (1 - h_0)^2}, \quad H_1 = \frac{H_0}{1 - h_0}, \\ \Gamma_1 P(x_1) &= \frac{1}{2} Q^{-1} \Gamma_0 P''(x_0) (E + \alpha R_0)^{-1} R_0 \Gamma_0 P(x_0) [(2 + \alpha) E + \\ &+ (E + \alpha R_0)^{-1} R_0] \Gamma_0 P(x_0) + Q^{-1} \sum_{j=3}^{\infty} \frac{1}{j!} \Gamma_0 P^{(j)}(x_0) \Delta x_1^j, \\ \|\Gamma_1 P(x_1)\| &\leq (1 - h_0) s_0^2 h_0^2 \gamma_0 = \gamma_{11}. \end{aligned}$$

То, что условие 3) выполнено при x_1 , проверяется теперь непосредственно:

$$\begin{aligned} A_1 H_1 \gamma_{11} &= p_0^2 A_0 H_0 \gamma_0 \leq A_0 H_0 \gamma_0, \\ \delta_1 &= \frac{1 - (|\alpha| - 1) A_1 H_1 \gamma_{11}}{1 - |\alpha| A_1 H_1 \gamma_{11}} \leq \frac{1 - (|\alpha| - 1) A_0 H_0 \gamma_0}{1 - |\alpha| A_0 H_0 \gamma_0} = \delta_0, \\ h_1 &= H_1 \delta_1 \gamma_{11} = \frac{\delta_1}{\delta_0} s_0^2 h_0^3 \leq s_0^2 h_0^3 \leq h_0 < 1, \\ A_1 \frac{h_1 (2 - h_1)}{(1 - h_1)^2} &= \frac{\delta_1}{\delta_0} p_0^2 A_0 h_0 \frac{2 - h_1}{(1 - h_1)^2} \leq A_0 \frac{h_0 (2 - h_0)}{(1 - h_0)^2} \end{aligned}$$

и, таким образом, $q_1 \geq q_0 > 0$.

Наконец, нетрудно доказать, что $p_1^2 \leq p_0^6$ и вполне аналогично

$$(1 - h_1) s_1^2 h_1^2 \leq p_0^4 (1 - h_0) s_0^2 h_0^2. \quad (5)$$

Аналитичность оператора P в сфере

$$\|x - x_1\| \leq \frac{\delta_1 \gamma_{11}}{1 - s_1^2 h_1^2 (1 - h_1)} \quad (6)$$

вытекает из того, что сфера (6) содержится в (3). Действительно, если x входит в (6), то

$$\begin{aligned} \|x - x_0\| &\leq \|x - x_1\| + \|\Delta x_1\| \leq \frac{\delta_1 \gamma_{11}}{1 - s_1^2 h_1^2 (1 - h_1)} + \delta_0 \gamma_0 \leq \\ &\leq \frac{\delta_0 \gamma_{11}}{1 - s_0^2 h_0^2 (1 - h_0)} + \delta_0 \gamma_0 = \frac{\delta_0 \gamma_0}{1 - s_0^2 h_0^2 (1 - h_0)}. \end{aligned}$$

Таким образом, все условия теоремы выполнены при x_1 , и мы можем продолжить определение элементов x_n и вычисление связанных с ними величин η_n , A_n , H_n и т. д. по формулам

$$\eta_{n+1} = (1 - h_n) s_n^2 h_n^2 \eta_n, \quad A_{n+1} = \frac{A_n}{q_n (1 - h_n)^2}, \quad H_{n+1} = \frac{H_n}{1 - h_n},$$

$$h_{n+1} \leq s_n^2 h_n^3, \quad \delta_{n+1} \leq \delta_n, \quad p_{n+1}^2 \leq p_n^6,$$

к которым добавляется еще полученное из (5) неравенство

$$(1 - h_{n+1}) s_{n+1}^2 h_{n+1}^2 \leq p_n^4 (1 - h_n) s_n^2 h_n^2.$$

Повторное применение последних неравенств дает:

$$p_n^2 \leq p_0^{2 \cdot 3^n}, \quad (1 - h_n) s_n^2 h_n^2 \leq a_0 p_0^{2 \cdot 3^n}, \quad \eta_n \leq a_0^n p_0^{3^n - 1} \eta_0.$$

В силу этого и очевидного неравенства $3^{n+p-1} \geq 3^n + 6(p-1)$ ($p, n = 1, 2, \dots$), получаем

$$\|x_{n+p} - x_n\| \leq a_0^n p_0^{3^n - 1} \eta_0 \delta_0 \frac{1 - a_0^p p_0^6}{1 - a_0 p_0^6}.$$

Таким образом, последовательность $\{x_n\}$ сходится, т. е. существует элемент $x^* = \lim_{n \rightarrow \infty} x_n$. Переходя в последнем неравенстве к пределу при $p \rightarrow \infty$, получаем (4). Взяв там же $n=0$ и учитывая неравенство $a_0 p_0^6 \leq (1 - h_0) s_0^2 h_0^2$, видим, что все x_p , а также x^* входят в (3).

Наконец, докажем еще, что полученный элемент x^* есть решение уравнения (1). Это получается предельным переходом из равенства

$$P(x_n) + P'(x_n) [E + (\alpha + 1) R_n]^{-1} (E + \alpha R_n) (x_{n+1} - x_n) = 0.$$

Действительно, $\|x_{n+1} - x_n\| \rightarrow 0$, а $\|P'(x_n) [E + (\alpha + 1) R_n]^{-1} (E + \alpha R_n)\|$ ограничено. Теорема доказана.

Когда известна лишь дифференцируемость (до третьего порядка включительно) оператора P , то имеет место следующая теорема.

Теорема 2. Если выполнены условия:

- 1) существует Γ_0 , причем $\|\Gamma_0\| \leq B_0$, $\|\Gamma_0 P(x_0)\| \leq \eta_0$;
- 2) в сфере

$$\|x - x_0\| \leq \frac{\varepsilon_0 \eta_0}{1 - g_0 r_0^2 k_0^2} \quad (7)$$

существуют $P''(x)$ и $P'''(x)$, причем

$$\frac{1}{2} \|P''(x)\| \leq K, \quad \frac{1}{6} \|P'''(x)\| \leq L;$$

- 3) числа η_0 , B_0 , K и L удовлетворяют неравенствам

$$|\alpha| k_0 = |\alpha| B_0 K \eta_0 < 1, \quad |\alpha + 1| k_0 < 1, \\ 2k_0 \varepsilon_0 = 2k_0 \frac{1 - (|\alpha| - 1) k_0}{1 - |\alpha| k_0} < 1, \quad l_0 \varepsilon_0 = B_0 L \eta_0^2 \varepsilon_0 \leq A k_0^2, \quad l_0 k_0 \leq 1,$$

где

$$l_0^2 = \frac{|2 + \alpha| + A - (2\alpha + \alpha^2 - 1) k_0}{g_0^2 (1 - |\alpha| k_0)^2}, \quad g_0 = 1 - 2k_0 \varepsilon_0,$$

то уравнение (1) имеет в сфере (7) решение x^* , к которому сходится процесс (2) со скоростью

$$\|x^* - x_n\| \leq \frac{g_0^n (l_0 k_0)^{3^n - 1} \varepsilon_0 \eta_0}{1 - g_0 (l_0 k_0)^6}.$$

Доказательство лишь немногим отличается от данного в ⁽⁴⁾ для метода Ньютона.

Несмотря на большую общность теорем 1 и 2, полученные из них условия и оценки сходимости конкретных процессов не хуже, чем условия и оценки в ранее известных теоремах для тех же процессов.

Тартусский
государственный университет

Поступило
29 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Нечепуренко, Усп. матем. наук, 9, в. 2 (60) (1954). ² М. А. Мертецова, ДАН, 88, № 4 (1953). ³ Л. К. Выханду, Об итерационных методах при решении уравнений, Автореферат диссертации, Тартусский гос. унив., 1955. ⁴ Л. В. Канторович, Усп. матем. наук 3, в. 6 (28) (1943).

М. А. НАЙМАРК

О НЕПРИВОДИМЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ ПОЛНОЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 1 X 1956)

В заметке автора ⁽¹⁾ были даны точная постановка и решение задачи описания всех с точностью до эквивалентности вполне неприводимых представлений собственной группы Лоренца. В данной заметке аналогичная постановка и решение даются для полной группы Лоренца; при этом без всяких оговорок используются обозначения и результаты заметки ⁽¹⁾.

Нестрогий вывод формул для представлений полной группы Лоренца в инфинитезимальной форме был ранее дан в статье ⁽²⁾ И. М. Гельфанда и А. М. Яглома*; излагаемые в данной заметке формулы для представлений полной группы Лоренца в интегральной форме, по-видимому, приводятся впервые.

1. Постановка задачи. Пусть \mathfrak{G} обозначает полную, а \mathfrak{G}_+ — собственную группу Лоренца. Тогда $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_+ \cup s\mathfrak{G}$, где s — отражение относительно первых трех координатных осей

$$s: x'_1 = -x_1, \quad x'_2 = -x_2, \quad x'_3 = -x_3, \quad x'_4 = x_4.$$

При этом s перестановочно со всеми вращениями трехмерного пространства и, кроме того, удовлетворяет условиям: $s^2 = 1$; $sb(t)s = b(-t)$, где

$$b(t) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cosh t & \sinh t \\ 0 & 0 & \sinh t & \cosh t \end{vmatrix}.$$

Отсюда заключаем, что представление $g \rightarrow T_g$ группы \mathfrak{G} полностью задается его сужением $g \rightarrow T_g$ на группу \mathfrak{G}_+ и оператором $S = T_s$, удовлетворяющим условиям: $\alpha) S^2 = 1$, $\beta) ST_{b(t)}S = T_{b(-t)}$, $\gamma) ST_g = T_gS$ для всех вращений g трехмерного пространства.

Переходя от представлений группы \mathfrak{G}_+ к представлениям группы \mathfrak{A} , мы можем записать эти условия в виде

$$S^2 = 1, \quad ST_\varepsilon S = T_{\varepsilon^{-1}} \quad \text{для всех матриц } \varepsilon = \begin{vmatrix} e^{-t} & 0 \\ 0 & e^t \end{vmatrix}, \quad \text{Im } t = 0 \quad (1a)$$

и

$$ST_u = T_u S \quad \text{для всех } u \in \mathfrak{A}. \quad (1б)$$

Наконец, эти условия можно еще записать в виде $ST_g S = T_{g^\wedge}$, где обозначено: $g^\wedge = g^{*-1}$.

* Отметим, что для случая унитарных представлений полной группы Лоренца вывод ⁽²⁾ может быть сделан строгим, так что нестрогость этого вывода по существу относится к случаю неунитарных представлений.

Условимся называть групповым кольцом \mathfrak{G} группы \mathfrak{G} совокупность всех формальных сумм $c = x + sy$, где x, y принадлежат групповому кольцу X группы \mathfrak{A} ; при этом операции в \mathfrak{G} определяются по формулам

$$\lambda c = \lambda x + s(\lambda y), \quad c_1 + c_2 = (x_1 + x_2) + s(y_1 + y_2), \\ c_1 c_2 = (x_1 x_2 + y_1 \hat{y}_2) + s(y_1 x_2 + x_1 \hat{y}_2)$$

при $c = x + sy$, $c_1 = x_1 + sy_1$, $c_2 = x_2 + sy_2$, где обозначено $x \hat{y} = x(g \hat{y})$. Если дано представление $g \rightarrow T_g$ группы \mathfrak{G} , то, полагая $T_c = T_x + sT_y$ при $c = x + sy$, мы получим, как легко проверить, представление кольца \mathfrak{G} .

Представление $g \rightarrow T_g$ группы \mathfrak{G} , называется вполне неприводимым, если операторы T_c , $c \in \mathfrak{G}$, образуют вполне неприводимое множество. Задача состоит в описании всех с точностью до эквивалентности вполне неприводимых представлений группы \mathfrak{G} ; при этом эквивалентность понимается в смысле определения, данного в (1).

2. Конструкция представлений. Укажем полный набор вполне неприводимых и неэквивалентных между собой представлений группы \mathfrak{G} . Эти представления строятся следующим образом:

а) Представления $D_{0,\rho}^+, D_{0,\rho}^-$. Пусть, вообще, $S_{m,\rho}$ обозначает вполне неприводимое представление $a \rightarrow T_a$ группы \mathfrak{A} , определенное числами (m, ρ) (бесконечномерное при $\rho^2 \neq -(|m| + 2n)^2$, $n = 1, 2, \dots$, и спинорное при $\rho^2 = -(|m| + 2n)^2$, $n = 1, 2, \dots$), а $R_{m,\rho}$ — пространство этого представления.

Рассмотрим представление $S_{0,\rho}$ группы \mathfrak{A} и определим в $R_{0,\rho}$ оператор S по одной из двух формул

$$Sf(u) = f(su), \quad Sf(u) = -f(su), \quad (2)$$

где *

$$s = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Нетрудно проверить, что каждый из этих операторов S удовлетворяет условиям (1а), (1б) и, следовательно, эти операторы вместе с представлением $S_{0,\rho}$ группы \mathfrak{A} определяют два представления группы \mathfrak{G} , которые обозначим $D_{0,\rho}^+, D_{0,\rho}^-$ соответственно.

Если $\{\xi_p^k\}$ — канонический базис в $R_{0,\rho}$, то $S\xi_p^k = (-1)^k \xi_p^k$ в случае представления $D_{0,\rho}^+$ и $S\xi_p^k = (-1)^{k+1} \xi_p^k$ в случае представления $D_{0,\rho}^-$.

б) Представления $D_{m,\rho}^+, D_{m,\rho}^-$, $m > 0$. Рассмотрим представления $S_{m,0}$ и $S_{-m,0}$, $m > 0$, группы \mathfrak{A} . Эти представления унитарны и унитарно эквивалентны. Пусть W — изометрический оператор, переводящий $S_{m,0}$ в $S_{-m,0}$, и пусть A_s — оператор, определенный формулой $A_s f(u) = \kappa f(su)$ для $f \in R_{m,0}$, где $\kappa = (-1)^{m/2}$ при m четном и $\kappa = (-1)^{(m+1)/2}$ при m нечетном. Тогда A_s изометрически отображает $R_{m,0}$ на $R_{-m,0}$. Определим теперь оператор S в $R_{m,0}$ по одной из двух формул $S = A_s W$, $S = -A_s W$. Снова можно проверить, что в любом из этих двух случаев операторы S вместе с представлением $S_{m,0}$ группы \mathfrak{A} определяют представление группы \mathfrak{G} . Полученные таким образом два представления обозначим соответственно $D_{m,0}^+, D_{m,0}^-$.

Если $\{\xi_p^k\}$ — канонический базис в $R_{m,0}$, то $S\xi_p^k = (-1)^{[k]} \xi_p^k$ в случае представления $D_{m,0}^+$ и $S\xi_p^k = (-1)^{[k+1]} \xi_p^k$ в случае представления $D_{m,0}^-$, где $[k]$ обозначает целую часть числа k .

* Мы обозначаем одной и той же буквой s матрицу $\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$ и отражение относительно первых трех осей; это, однако, нигде в дальнейшем не приведет к недоразумению.

γ) Представления $D_{m,\rho}$, $m > 0$, $\rho \neq 0$. Рассмотрим представления $S_{m,\rho}$, $S_{-m,\rho}$ группы \mathfrak{A} . Пусть $\bar{R}_{m,\rho}$ — унитарное пространство, являющееся прямой суммой унитарных пространств $R_{m,\rho}$, $R_{-m,\rho}$; определим в $\bar{R}_{m,\rho}$ операторы T_a и S , полагая

$$T_a \{f_1, f_2\} = \{T'_a f_1, T''_a f_2\}, \quad S \{f_1(u), f_2(u)\} = \kappa \{f_1(su), (-1)^m f_2(su)\},$$

где T'_a , T''_a — операторы представлений $S_{m,\rho}$, $S_{-m,\rho}$, а κ определено так же, как и в случае β).

Легко проверить, что операторы T_a и S определяют представление группы \mathfrak{G} ; это представление обозначим $D_{m,\rho}$. Если $\{\xi_p^h\}$, $\{\eta_p^h\}$ — канонические базисы представлений $S_{m,\rho}$, $S_{-m,\rho}$, то векторы $\xi_p^h = \{\xi_p^h, 0\}$, $\eta_p^h = \{0, \eta_p^h\}$ образуют базис в $\bar{R}_{m,\rho}$, и действие оператора S на эти векторы задается формулами:

$$S \xi_p^h = (-1)^{[k]} \eta_p^h, \quad S \eta_p^h = (-1)^{[k]} \xi_p^h.$$

Теорема 1. Представления $D_{0,\rho}^+$, $D_{0,\rho}^-$, $D_{m,0}^+$, $D_{m,0}^-$, $D_{m,\rho}$ ($m > 0$, $\rho \neq 0$), отвечающие всевозможным $m > 0$ и ρ , вполне неприводимы и попарно неэквивалентны.

Отметим, что оператор S в каждом из этих представлений унитарен: следовательно, эти представления унитарны тогда и только тогда, когда унитарны соответствующие $S_{m,\rho}$. Очевидно также, что представления $D_{0,\rho}^+$, $D_{0,\rho}^-$, $D_{m,0}^+$, $D_{m,0}^-$, $D_{m,\rho}$ ($m > 0$, $\rho \neq 0$) конечномерны тогда и только тогда, когда конечномерны соответствующие представления $S_{m,\rho}$.

3. Основной результат.

Теорема 2. Всякое вполне неприводимое представление полной группы Лоренца \mathfrak{G} эквивалентно одному из представлений

$$D_{0,\rho}^+, D_{0,\rho}^-, D_{m,0}^+, D_{m,0}^-, D_{m,\rho} \quad (m > 0, \rho \neq 0).$$

4. Идея доказательства. Положим $\mathfrak{G}_j^h = \{c = x + sy : x, y \in X_j^h\}$, $X_{j+}^h = \{x : x \in X_j, x^+ = x\}$, $X_{j-}^h = \{x : x \in X_j^h, x^+ = -x\}$; тогда \mathfrak{G}_j^h ; X_{j+}^h — подкольца колец \mathfrak{G} и X_j^h соответственно.

Пусть $g \rightarrow T_g$ — вполне неприводимое представление группы \mathfrak{G} ; \mathfrak{M}_j^h — какое-нибудь отличное от (0) подпространство, отвечающее этому представлению. Тогда \mathfrak{M}_j^h инвариантно относительно операторов T_c , $c \in \mathfrak{G}_j^h$. Положим $A_c \xi = T_c \xi$ при $\xi \in \mathfrak{M}_j^h$. Соответствие $c \rightarrow A_c$ есть представление кольца \mathfrak{G}_j^h .

I. Если представление $g \rightarrow T_g$ группы \mathfrak{G} вполне неприводимо, то соответствующее представление $c \rightarrow A_c$ кольца \mathfrak{G}_j^h также вполне неприводимо.

II. Два вполне неприводимых представления $g \rightarrow T'_g$, $g \rightarrow T''_g$ группы \mathfrak{G} , для которых $\mathfrak{M}_j^h \neq (0)$, $\mathfrak{M}_j^{hk} \neq (0)$ при фиксированных j, k , эквивалентны тогда и только тогда, когда эквивалентны соответствующие представления $c \rightarrow A'_c$, $c \rightarrow A''_c$ кольца \mathfrak{G} .

Положим теперь $T_s = S$. Так как $S^2 = 1$, то $\mathfrak{M}_j^h = \mathfrak{P}_j^h \oplus \mathfrak{Q}_j^h$, где $\mathfrak{P}_j^h = \{\xi : \xi \in \mathfrak{M}_j^h, S\xi = -\xi\}$, $\mathfrak{Q}_j^h = \{\xi : \xi \in \mathfrak{M}_j^h, S\xi = \xi\}$; \mathfrak{P}_j^h , \mathfrak{Q}_j^h инвариантны относительно операторов T_x , $x \in X_{j+}^h$ и $T_x \mathfrak{P}_j^h \subset \mathfrak{Q}_j^h$, $T_x \mathfrak{Q}_j^h \subset \mathfrak{P}_j^h$ при $x \in X_{j-}^h$. Полагая $\Lambda_x \xi = T_x \xi$ при $\xi \in \mathfrak{P}_j^h$, $x \in X_{j+}^h$, получим представление $x \rightarrow \Lambda_x$ кольца X_{j+}^h . Учитывая, что $S = -1$ на \mathfrak{P}_j^h , имеем:

III. Если исходное представление $g \rightarrow T_g$ вполне неприводимо, то представление $x \rightarrow \Lambda_x$ кольца X_{j+}^h также вполне неприводимо.

Так как кольцо X_j^h коммутативно, то отсюда заключаем, что либо $\mathfrak{P}_j^h = (0)$, либо \mathfrak{P}_j^h одномерно. Аналогично либо $\mathfrak{Q}_j^h = (0)$, либо \mathfrak{Q}_j^h одномерно; следовательно, если $\mathfrak{M}_j^h \neq (0)$, то либо \mathfrak{M}_j^h одномерно, либо двумерно.

Разберем отдельно эти случаи.

1) \mathfrak{M}_j^h одномерно. Представление $c \rightarrow A_c$ тогда одномерно и потому определяется некоторым мультипликативным линейным функционалом $\lambda(c)$ на \mathfrak{C}_j^h , а значит на X_j^h . Этому последнему функционалу отвечает некоторое представление $S_{m, \rho}$ группы \mathfrak{A} . Так как либо $\mathfrak{P}_j^h = (0)$, либо $\mathfrak{Q}_j^h = (0)$, то $\lambda(x) = 0$ на X_{j-}^h , следовательно, $\lambda(x^{\wedge}) = \lambda(x)$. Отсюда заключаем, что либо $m = 0$, либо $\rho = 0$; кроме того, либо $S = 1$ на \mathfrak{M}_j^h , либо $S = -1$ на \mathfrak{M}_j^h . Но тогда функционал $\lambda(c)$ для данного представления совпадает с функционалом $\lambda(c)$ для одного из представлений $D_{0, \rho}^+$, $D_{0, \rho}^-$, $D_{m, 0}^+$, $D_{m, 0}^-$, так что, на основании II, данное представление эквивалентно одному из этих представлений.

2) \mathfrak{M}_j^h двумерно, следовательно, \mathfrak{P}_j^h , \mathfrak{Q}_j^h одномерны. В силу вполне неприводимости представления $c \rightarrow A_c$ кольца \mathfrak{C}_j^h существуют функция $y_0 \in X_{j-}^h$ и векторы $\xi_1 \in \mathfrak{P}_j^h$, $\xi_2 \in \mathfrak{Q}_j^h$ такие, что $A_{y_0} \xi_1 = \xi_2$, $A_{y_0} \xi_2 = \xi_1$. Кроме того, из коммутативности кольца X_j^h легко следует, что $A_x \xi_1 = \lambda'(x) \xi_1$, $A_x \xi_2 = \lambda'(x) \xi_2$ для $x \in X_{j+}^h$ и $A_x \xi_1 = \lambda'(xy_0) \xi_2$, $A_x \xi_2 = \lambda'(xy_0) \xi_1$ для $x \in X_j^h$, где $\lambda'(x)$ — некоторый мультипликативный линейный функционал в X_{j+}^h . При этом $\lambda'(x_1 y_0) \lambda'(x_2 y_0) = \lambda'(x_1 x_2)$, где $x_1, x_2 \in X_{j+}^h$.

Полагая $\lambda(x) = \lambda(x' + x'') = \lambda'(x') + \lambda'(x'' y_0)$ для $x' \in X_{j+}^h$, $x'' \in X_{j-}^h$ и учитывая последнее соотношение для λ' , легко находим, что λ — мультипликативный линейный функционал в X_j^h , следовательно, определяет некоторое представление $S_{m, \rho}$ группы \mathfrak{A} . Из вполне неприводимости представления $c \rightarrow A_c$ и формул

$$S\xi = -\xi \text{ на } \mathfrak{P}_j^h, S\xi = \xi \text{ на } \mathfrak{Q}_j^h \quad (3)$$

заключаем, что $m \neq 0$, $\rho \neq 0$, так что можно считать $m > 0$.

Кроме того, из формул (3) и определения функционала $\lambda(x)$ вытекает, что при $c = (x_1 + y_1) + s(x_2 + y_2)$, $x_1, x_2 \in X_{j+}^h$, $y_1, y_2 \in X_j^h$ матрица оператора A_c в базисе ξ_1, ξ_2 имеет вид

$$\begin{vmatrix} \lambda(x_1 - x_2) & \mu(y_1 + y_2) \\ \mu(y_1 - y_2) & \lambda(x_1 + x_2) \end{vmatrix}.$$

Но непосредственное вычисление показывает, что при надлежащем выборе базиса тот же вид имеет матрица оператора A_c для представления $D_{m, \rho}$. На основании предложения II отсюда заключаем, что данное представление эквивалентно представлению $D_{m, \rho}$.

Московский физико-технический институт

Поступило
28 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Наймарк, ДАН, 97, № 6, 969 (1954). ² И. М. Гельфанд, А. М. Яглом, ЖЭТФ, 18, № 8, 703 (1948).

А. И. ПОЛАК

ОБ УСЛОВИЯХ, НЕОБХОДИМЫХ И ДОСТАТОЧНЫХ ДЛЯ ПОЛНОЙ
АППРОКСИМАТИВНОЙ РАЗРЕШИМОСТИ УРАВНЕНИЙ ВЕСЬМА
ОБЩЕЙ ПРИРОДЫ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 10 IX 1956)

1°. Основная идея известного аппроксимативного метода в теории интегральных уравнений, состоящего в замене данного ядра вырожденным, с точки зрения общих аппроксимативных соображений, очевидно, заключается в следующем (1): если левую и правую части уравнения $L(y) = f(x)$ аппроксимировать операторами $L_n(y)$ и соответственно функциям $f_n(x)$, то в некоторых случаях решения $\varphi_n(x)$ уравнений $L_n(y) = f_n(x)$ равномерно аппроксимируют решения уравнения $L(y) = f(x)$. Это во всяком случае имеет место в случае единственного решения уравнения Фредгольма 2-го рода.

Однако в случае бесконечного множества решений линейного уравнения $L(y) = f(x)$ вовсе не следует, что условия $L_n(y) \rightarrow L(y)$ и $f_n(x) \rightarrow f(x)$ даже в случае равномерной сходимости влекут возможность равномерно аппроксимировать все решения уравнения $L(y) = f(x)$ решениями уравнения $L_n(y) = f_n(x)$ при $n = 1, 2, \dots$. То же обстоятельство имеет место и не только в случае интегральных уравнений, но и в соответствующей аппроксимативной задаче в конечномерных линейных пространствах.

В работе (2) был установлен признак достаточный для того, чтобы условия $L_n(y) \rightarrow L(y)$ при фиксированной правой части $f(x)$ влекли бы возможность равномерно аппроксимировать все решения уравнения $L(y) = f(x)$ решениями уравнений $L_n(y) = f(x)$.

Если не фиксировать правую часть и, следовательно, рассматривать более естественную аппроксимативную задачу, то оказывается, это же условие будет необходимым и достаточным для того, чтобы условие $L_n(y) \rightarrow L(y)$ при $f_n(x) \rightarrow f(x)$ влекло возможность равномерной аппроксимации всех решений уравнения $L(y) \rightarrow f(x)$ решениями уравнений $L_n(y) \rightarrow f_n(x)$.

Пусть $L(p)$ и $L_n(p)$ суть непрерывные линейные и нормированные (т. е. удовлетворяющие условию $L(0) = 0$) отображения линейного пространства R в R' или на R^1 . Условимся обозначать символом $L_n \rightarrow L$ равномерную сходимость отображений L_n к L в области $G \in R$.

Теорема 1. Для того чтобы условия $L_n \rightarrow L$ при всех $q_n \rightarrow q$, где $q_n, q \in R^1$, а L_n — линейные отображения R на R' , влекли возможность аппроксимации решениями уравнений $L_n(p) = q_n$ ($n = 1, 2, \dots$) всех решений уравнения $L(p) = q$, лежащих в области $G \in R$, необходимо и достаточно, чтобы отображения последовательности L_n удовлетворяли следующему условию,

Каково бы ни было ε , найдется такое $\delta(\varepsilon)$, одно и то же для всех L_n , что коль скоро $\|q\| < \delta$, можно указать хоть одно решение уравнения $L_n(p) = q$, удовлетворяющее условию $\|p\| < \varepsilon$; иначе говоря, для каждого ε должно существовать $\delta(\varepsilon)$ такое, что образ ε -окрестности нуля при всех отображениях L_n покрывает δ -окрестность нуля.

Доказательство. В работе ⁽³⁾ было установлено, что из условия, наложенного на систему L_n в нуле, следует в силу линейности отображений такое же условие в каждой точке $p \in R$, т. е. для каждого p и любого ε найдется $\delta(p, \varepsilon)$ не зависящее от L_n такое, что образ ε -окрестности точки p покрывает δ -окрестность точки $L_n(p)$.

Систему отображений, удовлетворяющих в каждой точке $p \in R$ такому условию, будем называть системой равномерно открытых отображений*. По своей логической структуре это понятие, очевидно, близко к понятию равномерно непрерывной системы функций, но равномерность имеет место лишь по отношению к отображениям, но не по отношению к $p \in R$. Справедливость нашей теоремы легко следует из более общей теоремы.

Теорема 2. Пусть последовательность непрерывных отображений f_n пространства R на R^1 сходится равномерно к отображению $f: R \rightarrow R^1$. Для того чтобы последовательность $f(y_n)$ полных прообразов точек y_n любой сходящейся последовательности $y_n \in R^1$ сходилась к $f^{-1}(y)$, $y = \lim y_n$, необходимо и достаточно, чтобы f_n образовали систему равномерно открытых отображений.

Необходимость. Предполагая, что f_n не образуют системы равномерно открытых отображений, немедленно находим такое $x \in R$ и ε , что $f_n(u_\varepsilon(x))$ не покрывает соответствующей δ -окрестности $f_n(x)$. Значит, найдется последовательность $y_n \subset R^1$ такая, что $y_n \rightarrow y = f(x)$, y_n не принадлежит $f_n(u_\varepsilon(x))$, т. е. $\text{lt } f^{-1}(y_n) \neq f^{-1}(y)$.

Доказательство достаточности условия по идее мало отличается от доказательства сходного утверждения теоремы 2 работы ⁽²⁾ и поэтому здесь не приводится.

В силу сделанного выше замечания f_n образуют систему равномерно открытых отображений и можно применить теорему 2.

Ясно, что утверждение теоремы 2 о сходимости полных прообразов эквивалентно по существу возможности аппроксимировать все решения уравнения $L(p) = q$ решениями системы уравнений $L_n(p) = q_n$.

2°. Для нелинейных уравнений теорема 2, очевидно, устанавливает такое предложение.

Если нелинейные отображения $R_n(p)$ равномерно аппроксимируют отображение $R(p)$ и $q_n \rightarrow q$, то для того, чтобы все решения уравнения $R(p) = q$ и притом только их можно было бы рассматривать, как пределы всевозможных сходящихся последовательностей $\{p_n\}$, где p_n есть решение уравнения $R_n(p) = q_n$, необходимо и достаточно, чтобы $R_n(p)$ представляли собой систему равномерно открытых отображений.

Оказывается, что для того, чтобы все решения уравнения $R(p) = q$ можно было бы рассматривать как пределы решений уравнений $R_n(p) = q_n$, не требуя, чтобы все такие пределы были бы решениями уравнения $R(p) = q$, достаточно потребовать неравномерной сходимости отображений $R_n(p)$.

Эти соображения прежде всего выскажем для нелинейных интегральных уравнений.

Пусть интегральное уравнение

$$\varphi(x) - \int_a^b K(x, t, \varphi(t)) dt = f(x) \quad (1)$$

обладает ядром $K(x, t, \varphi)$, непрерывным относительно совокупности (x, t, φ) . Поставим задачу об отыскании всех решений этого уравнения посредством следующего аппроксимативного процесса.

* Whyburn при определении системы равномерно открытых отображений требует равномерность относительно $p \in R$.

Пусть определены функции $K_n(x, t, \varphi)$ также непрерывные относительно совокупности переменных (x, t, φ) и такие, что $K_n(x, t, \varphi)$ при каждой фиксированной функции $\varphi(x)$, непрерывной на отрезке $[a, b]$, сходятся равномерно в квадрате $[a, b]$ к функции $K(x, t, \varphi(t))$ коль скоро $n \rightarrow \infty$. Кроме того, последовательность непрерывных функций $f_n(x)$ сходится равномерно к функции $f(x)$. Допустим, что для уравнений

$$\varphi(x) - \int_a^b K_n(x, t, \varphi(t)) dt = f_n(x), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (2)$$

известны все непрерывные решения. Требуется найти необходимые и достаточные условия для того, чтобы при таком процессе аппроксимации все решения уравнения (1), лежащие среди непрерывных функций, можно было рассматривать как пределы равномерно сходящихся последовательностей $\{\varphi_n(x)\}$ где каждое $\varphi_n(x)$ есть решение уравнения

$$\varphi(x) - \int_a^b K_n(x, t, \varphi(t)) dt = f_n(x).$$

Теорема 3. Пусть $K(x, t, \varphi)$ и $K_n(x, t, \varphi)$ суть выражения, непрерывные относительно совокупности переменных (x, t, φ) . Пусть далее $K_n(x, t, \varphi)$ при каждом фиксированном $\varphi(x)$ равномерно сходятся к $K(x, t, \varphi(x))$ в квадрате $[a, b]$. Для того чтобы это условие влекло возможность представить все непрерывные решения уравнения

$$\varphi(x) - \int_a^b K(x, t, \varphi(t)) dt = f(x)$$

в виде пределов равномерно сходящихся последовательностей, где каждое $\varphi_n(x)$ есть непрерывное решение уравнения

$$\varphi_n(x) - \int_a^b K_n(x, t, \varphi(t)) dt = f_n(x),$$

а $f_n(x)$ — произвольная последовательность непрерывных функций (при условии, что для каждого n существует хоть одно непрерывное решение уравнения), необходимо и достаточно выполнение следующего условия:

Для каждой непрерывной функции $\varphi(x)$ и любого ε должно найтись такое δ , зависящее только от φ и ε , но не зависящее от n , что для каждого n и любой функции $f(x)$, удовлетворяющей условию $\|f(x) - F(x)\| < \delta$, где $F(x)$ — значение оператора

$$\Omega(\varphi(x)) \equiv \varphi(x) - \int_a^b K_n(x, t, \varphi(t)) dt$$

при данной функции $\varphi(x)$, найдется хоть одно непрерывное решение $\psi(x)$ уравнения

$$\varphi(x) - \int_a^b K_n(x, t, \varphi(t)) dt = f(x),$$

удовлетворяющее условию $\|\psi(x) - F(x)\| < \varepsilon$.

Доказательство. Очевидно, что для фиксированной $\varphi(x)$ и любого $\eta > 0$:

$$\begin{aligned} & \left| \int_a^b K(x, t, \varphi(t)) dt - \int_a^b K_n(x, t, \varphi(t)) dt \right| < \\ & \leq \int_a^b |K(x, t, \varphi(t)) - K_n(x, t, \varphi(t))| dt < \eta, \end{aligned}$$

начиная с некоторого $n(\eta)$, при всех x и t . Значит, операторы $\Omega_n \equiv \equiv \varphi(x) - \int_a^b K_n(x, t, \varphi(t)) dt$ сходятся к оператору

$$\Omega(\varphi(x)) \equiv \varphi(x) - \int_a^b K(x, t, \varphi(t)) dt$$

на пространстве C .

Справедливость нашей теоремы легко вытекает из такого утверждения, являющегося несущественным обобщением теоремы 2.

Теорема 4. Пусть последовательность непрерывных отображений f_n пространства R на R' сходится (вообще говоря неравномерно) к отображению $f: R \rightarrow R'$ и $y_n \rightarrow y$; $y_n, y \in R'$.

Для того чтобы все точки $f_n^{-1}(y)$ можно было рассматривать как пределы последовательностей $\{x_n\}$, где каждое x_n принадлежит $f_n^{-1}(y_n)$, необходимо и достаточно, чтобы f_n образовывали систему равномерно открытых отображений.

Доказательство почти не отличается от доказательства соответствующего утверждения в теореме 2 и поэтому здесь не приводится.

Поступило
7 IX 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, М.—Л., 1952. ² А. И. Полак, Усп. матем. наук, 10, 2 (64) (1955). ³ G. T. Whyburn, Ann. Soc. Polon. Math., 21 (1948).

М. К. ПОТАПОВ *

ТЕОРЕМЫ ВЛОЖЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 22 IX 1956)

Теоремы вложения для вещественных аналитических функций в вещественной области удается доказать, пользуясь двумя теоремами С. М. Никольского, формулировки которых приводятся ниже.

Будем говорить, что 2π -периодическая по каждому аргументу вещественная функция $f(x_1, \dots, x_n)$ принадлежит классу $B^{(\delta_k)}H_{px_k}^{(r)}(M)$, если $f(x_1, \dots, x_k + iy_k, \dots, x_n)$ аналитична по $x_k + iy_k$ в полосе $-\delta_k < y_k < \delta_k$ при любых фиксированных вещественных значениях остальных переменных $x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n$ и если при этом существует предел

$$\lim_{y_k \rightarrow \pm \delta_k} f(x_1, \dots, x_k + iy_k, \dots, x_n) = \varphi_k(x_1, \dots, x_k, \dots, x_n)$$

такой, что функция $\varphi_k(x_1, \dots, x_n)$ по переменной x_k принадлежит классу $H_{px_k}^{(r)}(M)$. (Определение этого класса см. (1) или (2).)

Если

$$f(x_1, \dots, x_n) \in B^{(\delta_1)}H_{px_1}^{(r)}(M), \dots, f(x_1, \dots, x_n) \in B^{(\delta_n)}H_{px_n}^{(r)}(M),$$

то будем говорить, что $f(x_1, \dots, x_n) \in B^{(\delta_1, \dots, \delta_n)}H_p^{(r)}(M)$. Обозначим через $E_{v_1, \dots, v_n} f(x_1, \dots, x_n)_{L_p^*}$ наилучшее приближение в метрике L_p^* функции f при помощи тригонометрических полиномов $T_{v_1, \dots, v_n}(x_1, \dots, x_n)$ порядка v_1, \dots, v_n , соответственно, по x_1, \dots, x_n . Через $E_{v_k} f_{L_p^*}$ обозначим наилучшее приближение в метрике L_p^* этой же функции f тригонометрическими полиномами $T_{v_k}(x_1, \dots, x_n)$ порядка v_k только по одной переменной x_k .

Упомянутые выше теоремы С. М. Никольского применительно к функциям многих переменных могут быть сформулированы следующим образом:

I. Если $f(x_1, \dots, x_n) \in B^{(\delta_k)}H_{px_k}^{(r)}(M)$, то во всяком случае для $r < 1/p$

$$E_{v_k x_k} f(x_1, \dots, x_n)_{L_p} \leq \frac{CM}{v_k^r e^{v_k \delta_k}}.$$

II. Если $f(x_1, \dots, x_n) \in L_p^*$ и выполняется предшествующее неравенство, то при $r > 1/p$ и $\delta_k > 0$

$$f(x_1, \dots, x_n) \in B^{(\delta_k)}H_{px_k}^{(r)}(M_1).$$

Доказательства теорем вложения опираются на следующую лемму:

Лемма. Для любой функции $f(x_1, \dots, x_n) \in L_p^*$ и любого p из интервала $1 < p < \infty$ справедливо неравенство

$$E_{v_1, \dots, v_n} f(x_1, \dots, x_n)_{L_p^*} \leq C \sum_{k=1}^n E_{v_k} f(x_1, \dots, x_n)_{L_p^*},$$

где $C = C(p, n)$ — постоянная, зависящая только от p и n .

Теорема 1. Пусть $1 \leq m \leq n$, $1 < p \leq p' < \infty$, $\rho = r - (n/p - m/p') > 1/p$; тогда, если функция $f(x_1, \dots, x_n) \in B^{(\delta_1 \dots \delta_n)} H_p^{(\rho)}(M)$, то она по переменным x_1, \dots, x_m при любых фиксированных x_{m+1}, \dots, x_n будет принадлежать классу $B^{(\delta_1 \dots \delta_m)} H_{p'}^{(\rho)}(M_1)$.

Доказательство. Пусть $2^s/\delta_k < \nu_k = [2^s/\delta_k + 1] \leq 2^s/\delta_k + 1$ и пусть далее $T_{\nu_1 \dots \nu_n} = T_s$ — тригонометрический полином порядка ν_1, \dots, ν_n , наилучший для f в метрике L_p^* ; тогда на основании леммы и первой цитированной теоремы С. М. Никольского можно написать:

$$\|f - T_s\|_{L_p^*} = E_{\nu_1 \dots \nu_n} f_{L_p^*} \leq C \sum_{k=1}^n E_{\nu_k} f_{L_p^*} \leq C_1 \sum_{k=1}^n \frac{M}{e^{\nu_k \delta_k} \nu_k^r} \leq C_2 2^{-rs} e^{-2^s}.$$

Отсюда следует, что f можно представить в виде сходящегося к ней в смысле $L_{p'}^{(n)}$ ряда

$$f = T_0 + \sum_{s=1}^{\infty} (T_s - T_{s-1}) = \sum_{s=0}^{\infty} Q_s,$$

где $\|Q_s\|_{L_p^*} \leq C_3 2^{-rs} e^{-2^s}$.

Воспользовавшись хорошо известным неравенством С. М. Никольского⁽¹⁾

$$\|Q_s\|_{L_{p'}^*}^{(m)} \leq 2^{2n} \left(\prod_{k=1}^m \nu_k \right)^{1/p-1/p'} \left(\prod_{m+1}^n \nu_k \right)^{1/p} \|Q_s\|_{L_p^*}^{(n)},$$

получим

$$\|Q_s\|_{L_{p'}^*}^{(m)} \leq C_3 2^{-rs} e^{-2^s} 2^{2n} C_4 2^{s(n/p-m/p')} \leq C_5 2^{-s\rho} e^{-2^s}.$$

Пользуясь последним неравенством, имеем

$$\|f - Q_0 - \sum_{s=1}^{\mu-1} Q_s\|_{L_{p'}^*}^{(m)} \leq C_5 \sum_{\mu}^{\infty} 2^{-s\rho} e^{-2^s} \leq C_6 2^{-\rho\mu} e^{-2^\mu}.$$

Так как $\sum_{s=0}^{\mu-1} Q_s$ есть тригонометрический полином порядка $\nu_k = [2^{\mu-1}/\delta_k + 1]$ по переменным x_k , $k = 1, \dots, m$, то

$$E_{\nu_k x_k} f_{L_{p'}^*}^{(m)} \leq E_{\nu_1 \dots \nu_m} f_{L_{p'}^*}^{(m)} \leq \|f - \sum_{s=0}^{\mu-1} Q_s\|_{L_{p'}^*}^{(m)} \leq C_6 e^{-2^\mu} 2^{-\rho\mu} \leq C_7 e^{-\nu_k \delta_k \nu_k^{-\rho}}.$$

Итак, для любого x_k , $k = 1, \dots, m$, имеем

$$E_{\nu_k x_k} f_{L_{p'}^*}^{(m)} \leq C_7 e^{-\nu_k \delta_k \nu_k^{-\rho}},$$

откуда, на основании второй цитированной теоремы С. М. Никольского, следует, что

$$f \in B_{x_k}^{(\delta_k)} H_{p'}^{(\rho)}(M_1)$$

для любого x_k , $k = 1, \dots, m$, т. е. $f \in B^{(\delta_1 \dots \delta_m)} H_{p'}^{(\rho)}(M_1)$. Теорема доказана.

Теорема 2. Пусть некоторая функция $\psi(x_1, \dots, x_m)$ от m переменных принадлежит $B^{(\delta_1 \dots \delta_m)} H_{p'}^{(\rho)}(M)$, $\rho > 1/p$, $1 < p < \infty$.

Тогда, каковы бы ни были положительные числа $\delta_{m+1}, \dots, \delta_n$, можно построить функцию $f(x_1, \dots, x_n)$ от n переменных, обладающую свойствами:

1) $f \in B^{(\delta_1, \dots, \delta_n)} H_p^{(r)}(M_1)$, где $r = \rho + (n - m)/\rho$,

2) $f(x_1, \dots, x_m, 0, \dots, 0) = \psi(x_1, \dots, x_m)$.

Доказательство. Пусть $2^s/\delta_k < \nu_k = [2^s/\delta_k + 1] \leq 2^s/\delta_k + 1$, $s = 1, 2, \dots$. Пусть далее $T_{\nu_1, \dots, \nu_m} = T_s$ — тригонометрический полином порядка ν_1, \dots, ν_m по переменным x_1, \dots, x_m , наилучший для ψ в метрике $L_p^{(m)}$. Тогда

$$\|\psi - T_s\|_{L_p^{(m)}}^{(m)} \leq CM \sum_{k=1}^m \frac{1}{\nu_k^\rho e^{\delta_k \nu_k}} \leq C_1 M 2^{-s\rho} e^{-2^s}.$$

Отсюда следует, что ψ можно представить в виде сходящегося к ней в смысле $L_p^{(m)}$ ряда

$$\psi = \sum_{s=0}^{\infty} Q_s,$$

где $Q_0 = T_0$, $Q_s = T_s - T_{s-1}$, $s = 1, 2, \dots$,

$$\|Q_s\|_{L_p^{(m)}}^{(m)} \leq C_2 M 2^{-s\rho} e^{-2^s}, \quad \|Q_0\| \leq C_2 (M + \|\psi\|).$$

Введем в рассмотрение тригонометрические полиномы $P_\nu(x)$ порядка ν со следующими свойствами

$$P_\nu(0) = 1, \quad \|P_\nu(x)\|_{L_p^*} = \left(\int_{-\pi}^{\pi} |P_\nu(x)|^p dx \right)^{1/p} \leq \frac{A}{\nu^{1/p}},$$

где A — константа, не зависящая от ν . В качестве таких полиномов можно взять

$$P_\nu(x) = \frac{\sin(\nu + 1/2)x}{2(\nu + 1/2) \sin x/2}.$$

Определим функцию $f(x_1, \dots, x_n)$ при помощи ряда

$$f = \sum_{s=0}^{\infty} Q_s \prod_{k=m+1}^n P_{\nu_k}(x_k) = \sum_{s=0}^{\infty} R_s.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \|R_s\|_{L_p^*}^{(n)} &< \|Q_s\|_{L_p^*}^{(m)} \prod_{k=m+1}^n \|P_{\nu_k}\|_{L_p^*} \leq \\ &\leq C_3 M 2^{-s\rho} e^{-2^s} A^{n-m} 2^{s(n-m)/p} \leq C_4 M 2^{-sr} e^{-2^s}, \end{aligned}$$

откуда

$$\left\| f - \sum_{s=0}^{\mu-1} R_s \right\|_{L_p^*}^{(n)} \leq \sum_{s=\mu}^{\infty} \|R_s\|_{L_p^*}^{(n)} \leq C_4 M \sum_{s=\mu}^{\infty} 2^{-sr} e^{-2^s} \leq C_5 M 2^{-\mu r} e^{-2^{\mu}}.$$

Так как $\sum_{s=0}^{\mu-1} R_s$ есть тригонометрический полином порядка $\nu_k = [2^{\mu-1}/\delta_k + 1]$ по x_k , $k = 1, \dots, n$, то

$$E_{\nu_k x_k} f_{L_p^*}^{(n)} \leq \left\| f - \sum_{s=0}^{\mu-1} R_s \right\|_{L_p^*}^{(n)} \leq C_5 M 2^{-\mu r} e^{-2^{\mu}} \leq C_6 M / \nu_k^r e^{\nu_k \delta_k}.$$

На основании теорем С. М. Никольского отсюда имеем $f \in B_{x_k}^{(\delta_k)} H_{p^*}^{(r)}(M_1)$ для любого $x_k, k = 1, \dots, n$, а это означает, что

$$f(x_1, \dots, x_n) \in B^{(\delta_1 \dots \delta_n)} H_{p^*}^{(r)}(M_1).$$

Вследствие свойства полиномов $P_\nu(x)$

$$f(x_1, \dots, x_m, 0, \dots, 0) = \psi(x_1, \dots, x_m),$$

и теорема доказана.

Эта заметка возникла в результате участия автора в семинаре по теории наилучших приближений под руководством С. М. Никольского, который на одном из заседаний семинара сообщил постановку задачи, решенной в заметке. Автор пользуется случаем высказать благодарность проф. С. М. Никольскому за критические замечания и ценные советы при составлении заметки.

Ивановский государственный
педагогический институт

Поступило
13 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. М. Никольский, Тр. Матем. инст., 38, 279 (1951). ² С. М. Никольский, ДАН, 76, № 6 (1951).

К. П. СТАНЮКОВИЧ

НЕКОТОРЫЕ НЕУСТАНОВИВШИЕСЯ ПЛОСКИЕ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ТЕЧЕНИЯ ГАЗА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 12 IX 1956)

Мы будем рассматривать некоторые типы плоских и пространственных неустановившихся изэнтропических течений газа. Сначала рассмотрим плоские течения газа.

Основные уравнения этих течений имеют вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + c^2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + c^2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial \ln \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \ln \rho}{\partial x} + v \frac{\partial \ln \rho}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= 0\end{aligned}\tag{1}$$

(обозначения обычные).

Рассматривая потенциальные течения, когда

$$u = \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial \Phi}{\partial y},\tag{2}$$

и исходя из первых двух уравнений системы (1), придем к уравнению Бернулли

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{q^2}{2} + i = 0,\tag{3}$$

где $q = \sqrt{u^2 + v^2}$, $i = \int \frac{dp}{\rho} = \int c^2 d \ln \rho$.

Отсюда легко определить $\rho = \rho(\Phi)$, что даст возможность представить третье уравнение системы (1) в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{q^2}{2} \right) + u \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{q^2}{2} \right) + v \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{q^2}{2} \right) = c^2 \Delta \Phi,\tag{4}$$

где в случае закона $p = A \rho^k$ $c^2 = (k-1)i = -(k-1) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{q^2}{2} \right)$.

Однако искать решение этого уравнения бесполезно.

Рассмотрим класс автомодельных движений, полагая

$$\frac{x}{t} = z_1; \quad \frac{y}{t} = z_2.\tag{5}$$

Подобные течения могут встретиться в различных задачах истечения газа или при обтекании некоторых поверхностей. При этом уравнения системы (1) принимают вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial z_1} (u - z_1) + \frac{\partial u}{\partial z_2} (v - z_2) + c^2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial z_1} &= 0, \\ \frac{\partial v}{\partial z_1} (u - z_1) + \frac{\partial v}{\partial z_2} (v - z_2) + c^2 \frac{\partial \ln \rho}{\partial z_2} &= 0, \\ \frac{\partial \ln \rho}{\partial z_1} (u - z_1) + \frac{\partial \ln \rho}{\partial z_2} (v - z_2) + \frac{\partial u}{\partial z_1} + \frac{\partial v}{\partial z_2} &= 0.\end{aligned}\tag{6}$$

Полагая $\varphi = t\psi$, запишем (3) в виде:

$$t \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi + \frac{q^2}{2} + i = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \psi}{\partial z_1} z_1 + \frac{\partial \psi}{\partial z_2} z_2 = \psi + \frac{q^2}{2} + i.\tag{7}$$

Условия потенциальности течения (2) примут вид

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial z_1}, \quad v = \frac{\partial \psi}{\partial z_2}. \quad (8)$$

Поэтому (7) можно писать в виде

$$uz_1 + vz_2 = \psi + \frac{q^2}{2} + i. \quad (9)$$

Последнее уравнение системы (6) напомним в виде

$$\frac{\partial i}{\partial z_1} (u - z_1) + \frac{\partial i}{\partial z_2} (v - z_2) + c^2 \left(\frac{\partial u}{\partial z_1} + \frac{\partial v}{\partial z_2} \right) = 0 \quad (10)$$

или, поскольку

$$di = d(uz_1 + vz_2) - (d\psi + udu + vdv)$$

и принимая во внимание (8), получим

$$di = du(z_1 - u) + dv(z_2 - v). \quad (11)$$

Представим теперь (10) в виде:

$$\frac{\partial u}{\partial z_1} [(u - z_1)^2 - c^2] + \left(\frac{\partial v}{\partial z_1} + \frac{\partial u}{\partial z_2} \right) (u - z_1)(v - z_2) + \frac{\partial v}{\partial z_2} [(v - z_2)^2 - c^2] = 0 \quad (12)$$

(при этом надо иметь в виду, что $\frac{\partial v}{\partial z_1} = \frac{\partial u}{\partial z_2}$).

Обратим теперь зависимые и независимые переменные, а именно, будем считать, что z_1, z_2 суть функции u, v ; тогда (12) примет вид:

$$\frac{\partial z_2}{\partial v} [(u - z_1)^2 - c^2] - \left(\frac{\partial z_2}{\partial u} + \frac{\partial z_1}{\partial v} \right) (u - z_1)(v - z_2) + \frac{\partial z_1}{\partial u} [(v - z_2)^2 - c^2] = 0. \quad (13)$$

Условия потенциальности (8) запишутся в виде

$$z_1 = \frac{\partial \psi}{\partial u}, \quad z_2 = \frac{\partial \psi}{\partial v}, \quad (14)$$

где $\psi = \psi(u, v)$.

Уравнение (10) теперь перейдет в $di = d\psi - \frac{dq^2}{2}$, откуда

$$i + \frac{q^2}{2} = \psi. \quad (15)$$

Таким образом, (13) сведется к уравнению

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} \left[\left(v - \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)^2 - c^2 \right] - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial u \partial v} \left(u - \frac{\partial \psi}{\partial u} \right) \left(v - \frac{\partial \psi}{\partial v} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \left[\left(u - \frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 - c^2 \right] = 0, \quad (16)$$

причем для закона $p = A\rho^k$

$$c^2 = (k - 1) \left[\psi - \frac{q^2}{2} \right].$$

Мы пришли к квазилинейному уравнению второго порядка относительно функции ψ . Напишем уравнения характеристик в плоскости u, v (в плоскости годографа) для данного уравнения:

$$\frac{dv}{du} = \frac{-(u - z_1)(v - z_2) \pm c \sqrt{(u - z_1)^2 + (v - z_2)^2 - c^2}}{(v - z_2)^2 - c^2}. \quad (17)$$

При $c = 0$ характеристики переходят в уравнение траектории или, для переменных z_1, z_2 , — в линии тока; уравнение этих линий в плоскости (u, v)

$$\frac{dv}{du} = -\frac{u - z_1}{v - z_2}. \quad (18)$$

Это уравнение легко получить из (II), полагая в нем $i = 0, di = 0$.

Общее уравнение траекторий имеет вид

$$dt = \frac{dx}{u} = \frac{dy}{v}. \quad (19)$$

В рассматриваемом случае (5)

$$dt = \frac{z_1 dt + t dz_1}{u} = \frac{z_2 dt + t dz_2}{v}.$$

откуда следует, что

$$\frac{dz_1}{u - z_1} = \frac{dz_2}{v - z_2} = d \ln t.$$

Уравнение

$$\frac{dz_1}{u - z_1} = \frac{dz_2}{v - z_2} \tag{20}$$

и является уравнением линии тока в плоскости (z_1, z_2) (это уравнение не тождественно уравнению (18)).

Нахождение общего решения (16) невозможно, хотя это уравнение проще уравнения (4). Попробуем найти какое-либо частное решение основной системы уравнений для автомодельных движений.

Рассмотрим прежде всего пространственные автомодельные течения газа, а затем, как частный случай, — плоские. Пусть u, v, w, c зависят от

$$z_1 = \frac{x}{t}, \quad z_2 = \frac{y}{t}, \quad z_3 = \frac{z}{t}. \tag{21}$$

Тогда в независимых переменных z_1, z_2, c придем к уравнениям:

$$\begin{aligned} & (u - z_1) \left[\frac{\partial u}{\partial z_1} \frac{\partial z_2}{\partial c} - \frac{\partial u}{\partial c} \frac{\partial z_2}{\partial z_1} \right] + (v - z_2) \frac{\partial u}{\partial c} + (w - z_3) \left[\frac{\partial z_2}{\partial c} \frac{\partial u}{\partial z_3} - \frac{\partial z_2}{\partial z_3} \frac{\partial u}{\partial c} \right] - \\ & \quad - c^2 \frac{d \ln \rho}{dc} \frac{\partial z_2}{\partial z_1} = 0, \\ & (u - z_1) \left[\frac{\partial v}{\partial z_1} \frac{\partial z_2}{\partial c} - \frac{\partial v}{\partial c} \frac{\partial z_2}{\partial z_1} \right] + (v - z_2) \frac{\partial v}{\partial c} + (w - z_3) \left[\frac{\partial z_2}{\partial c} \frac{\partial v}{\partial z_3} - \frac{\partial z_2}{\partial z_3} \frac{\partial v}{\partial c} \right] + \\ & \quad + c^2 \frac{d \ln \rho}{dc} = 0, \\ & (u - z_1) \left[\frac{\partial w}{\partial z_1} \frac{\partial z_2}{\partial c} - \frac{\partial w}{\partial c} \frac{\partial z_2}{\partial z_1} \right] + (v - z_2) \frac{\partial w}{\partial c} + (w - z_3) \left[\frac{\partial z_2}{\partial c} \frac{\partial w}{\partial z_3} - \frac{\partial z_2}{\partial z_3} \frac{\partial w}{\partial c} \right] - \\ & \quad - c^2 \frac{d \ln \rho}{dc} \frac{\partial z_2}{\partial z_3} = 0, \\ & \quad - (u - z_1) \frac{\partial z_2}{\partial z_1} + (v - z_2) - (w - z_3) \frac{\partial z_2}{\partial z_3} + \\ & \quad + \frac{dc}{d \ln \rho} \left[\frac{\partial u}{\partial z_1} \frac{\partial z_2}{\partial c} - \frac{\partial u}{\partial c} \frac{\partial z_2}{\partial z_1} + \frac{\partial v}{\partial c} + \frac{\partial z_2}{\partial c} \frac{\partial w}{\partial z_3} - \frac{\partial z_2}{\partial z_3} \frac{\partial w}{\partial c} \right] = 0. \end{aligned} \tag{22}$$

Пусть $u = u(c), v = v(c), w = w(c)$; полагая, что

$$z_2 = z_1 f_1(c) + z_3 f_3(c) + f_2(c), \tag{23}$$

придем к системе уравнений:

$$\begin{aligned} F + f_1 c^2 \frac{d \ln \rho}{du} &= 0, \quad F - c^2 \frac{d \ln \rho}{dv} = 0, \quad F + f_3 c^2 \frac{d \ln \rho}{dw} = 0, \\ F + f_1 \frac{du}{d \ln \rho} - \frac{dv}{d \ln \rho} + f_3 \frac{dw}{d \ln \rho} &= 0, \end{aligned} \tag{24}$$

где $F = u f_1 + w f_3 + f_2 - v$. После несложных преобразований легко прийти к уравнениям:

$$du = \frac{f_1 c d \ln \rho}{\sqrt{1 + f_1^2 + f_3^2}}, \tag{25}$$

$$dv = - \frac{c^2 d \ln \rho}{\sqrt{1 + f_1^2 + f_3^2}}, \tag{26}$$

$$dw = \frac{f_3 c d \ln \rho}{\sqrt{1 + f_1^2 + f_3^2}}, \tag{27}$$

$$f_2 = v - (u f_1 + w f_3) \pm c \sqrt{1 + f_1^2 + f_3^2}. \tag{28}$$

Из уравнений (25), (26), (27) можно получить соотношение

$$(du)^2 + (dv)^2 + (dw)^2 = (cd \ln \rho)^2, \quad (29)$$

которое является соотношением вдоль характеристик и в данном случае выполняется во всей области найденного решения; это решение можно назвать особым.

Итак, мы пришли к решению с двумя произвольными функциями $f_1(c)$, $f_3(c)$, задавая на двух каких-либо поверхностях

$$z_2 = \bar{z}_2(z_1, z_3), \quad u = \bar{u}(c), \quad v = \bar{v}(c), \quad w = \bar{w}(c). \quad (30)$$

Можно определить эти функции. Если $f_2 \equiv 0$, то

$$y = x f_1(c) + z f_3(c), \quad (31)$$

и мы придем к обобщенному решению Буземана для стационарного обтекания линейчатых или конических поверхностей. Следовательно, нестационарные течения при $f_3 \equiv 0$ не существуют.

Если рассматривать плоские течения, то необходимо положить $f_3(c) \equiv 0$; тогда

$$f_2 = v - u f_1 \pm c \sqrt{1 + f_1^2}. \quad (32)$$

Задавая на какой-либо линии

$$z_2 = \bar{z}_2(z_1), \quad u = \bar{u}(c), \quad v = \bar{v}(c), \quad (33)$$

мы легко определим произвольную функцию

$$f_1(c) = \frac{(\bar{z}_1 - \bar{u})(\bar{z}_2 - \bar{v}) \pm c \sqrt{(\bar{z}_1 - \bar{u})^2 + (\bar{z}_2 - \bar{v})^2 - c^2}}{(\bar{z}_1 - \bar{u})^2 - c^2}. \quad (34)$$

Рассмотрим важный частный случай, когда

$$\bar{z}_1 - \bar{u} \pm c = 0; \quad (35)$$

тогда

$$z_2 - v = \pm c f_1 + c \sqrt{1 + f_1^2}, \quad (36)$$

откуда

$$f_1(c) = \frac{c^2 - (\bar{z}_2 - \bar{v})^2}{2c(\bar{z}_2 - \bar{v})}, \quad (37)$$

$$z_2 - v = \frac{[c^2 - (\bar{z}_2 - \bar{v})^2](\bar{z}_1 - \bar{u}) \pm c[c^2 + (\bar{z}_2 - \bar{v})^2]}{2c(\bar{z}_2 - \bar{v})}. \quad (38)$$

Далее, определяем при условиях $c = a_1$; $u = a_2$; $v = a_3$

$$u = \pm \int \frac{c^2 - (\bar{z}_2 - \bar{v})^2}{c^2 + (\bar{z}_2 - \bar{v})^2} c d \ln \rho, \quad v = \mp \int \frac{2c(\bar{z}_2 - \bar{v})}{c^2 + (\bar{z}_2 - \bar{v})^2} c d \ln \rho. \quad (39)$$

Уравнения (38) и (39) дают решение указанного частного случая.

Если $f_2 \equiv 0$, то мы придем к обобщенному решению Прандтля — Майера для обтекания какого-либо профиля или угла стационарным потоком газа (1). Следовательно, нестационарные течения при $f_2 \equiv 0$ не существуют.

Можно легко найти обобщения указанных решений (пространственных и плоских), если принять, что

$$u = t^{a-1} \xi, \quad v = t^{a-1} \eta, \quad w = t^{a-1} \theta, \quad c = t^{a-1} \omega, \quad (40)$$

где ξ , η , θ , ω зависят от z_1, z_2, z_3 , даваемых (21).

Указанные решения могут иметь приложение, в частности, при изучении процесса разлета продуктов детонации фигурных зарядов.

Поступило
5 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Ландау, Е. Лившиц, Механика сплошных сред, § 107, 1953.

Г. В. ГИЛЬ и А. Д. МЫШКИС

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕШЕНИЙ ОДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 9 XI 1956)

В теории пограничного слоя хорошо известна следующая краевая задача:

$$\begin{aligned} y'''(t) + 2y(t)y''(t) + 2\beta(k^2 - [y'(t)]^2) &= 0 \quad (0 \leq t < \infty), \\ y(0) = y'(0) &= 0, \quad y'(\infty) = k \quad (\beta \geq 0, k > 0). \end{aligned} \quad (1)$$

Эта задача рассматривалась рядом авторов (см. (1), ссылки на стр. 80, 83, 113, 118, 129; см. также более поздние работы (2-5)).

Цель этой заметки — исследовать асимптотическое поведение при $t \rightarrow \infty$ решения краевой задачи (1).

Представляет интерес получить метод исследования асимптотического поведения решений более широкого класса краевых задач, включающего (1) как частный случай.

Пусть $y(t)$ ($0 \leq t < \infty$) представляет собой решение краевой задачи (1).

Лемма 1.

$$y'(t) < k \quad (0 \leq t < \infty).$$

Доказательство. Пусть утверждение неверно и τ — первый корень уравнения $y'(t) = k$. Так как $y'(t) < k$ ($0 \leq t < \tau$), то $y''(\tau) \geq 0$. Если было бы $y''(\tau) = 0$, то, по теореме о единственности решения дифференциального уравнения с заданными начальными условиями, $y(t) \equiv y(\tau) + (t - \tau)k$, т. е. $y'(0) = k$, что невозможно. Значит, $y''(\tau) > 0$, т. е. $y'(t)$ возрастает в точке τ . Но $y'(\infty) = k$, и потому $y'(t)$ принимает в некоторой точке $t_1 > \tau$ наибольшее на интервале $[\tau, \infty)$ значение. В точке t_1 имеем $y'' = 0$, $y''' \leq 0$; но $y'(t_1) > k$, откуда $y'''(t_1) = -2\beta(k^2 - [y'(t_1)]^2) > 0$, если $\beta > 0$. Если же $\beta = 0$, то, как и выше, $y(t) \equiv y(t_1) + (t - t_1)y'(t_1)$, т. е. $y'(0) = y'(t_1) > 0$.

Полученное во всех случаях противоречие доказывает лемму 1.

Преобразуем краевую задачу (1) к виду, более удобному для дальнейшего рассмотрения. Пусть $t_0 \geq 0$ — последний корень уравнения $y'(t) = 0$. Тогда при $t \geq t_0$ функция $y(t)$ возрастает, и потому t , а значит и $y'(t)$, является функцией y . Сделав замену искомой функции

$$v = k^2 - [y'(t)]^2 = v(y) \quad (y_0 = y(t_0) \leq y < \infty),$$

получим краевую задачу

$$\begin{aligned} \sqrt{k^2 - v(y)} v''(y) + 2yv'(y) - 4\beta v(y) &= 0 \quad (y_0 < y < \infty), \\ v(y_0) &= k^2, \quad v(\infty) = 0, \quad 0 < v(y) < k^2 \quad (y_0 < y < \infty). \end{aligned} \quad (2)$$

Лемма 2.

$$v'(y) < 0 \quad (y_0 < y < \infty).$$

Доказательство. В корнях уравнения $v'(y) = 0$

$$v''(y) = \frac{4\beta v}{\sqrt{k^2 - v}} > 0 \quad (\text{при } \beta > 0),$$

т. е. все стационарные точки v должны быть минимумами $v(y)$, что невозможно; в случае же $\beta = 0$ при $v'(y_1) = 0$ ($y_1 > y_0$) будет $v(y) \equiv v(y_1)$, что также невозможно. Лемма 2 доказана.

Лемма 3. Функция $v''(y)$ имеет при $y > y_0$ не более одного нуля.

Доказательство. Из соотношений (2) ясно, что при $y > y_0$ производная $v'''(y)$ существует и

$$\sqrt{k^2 - v} v''' - \frac{1}{2\sqrt{k^2 - v}} v'' v' + 2y v'' + 2(1 - 2\beta) v' = 0. \quad (3)$$

Значит, если $\beta \neq 1/2$, то в точках, где $v''(y) = 0$,

$$(2\beta - 1) v''' = \frac{2(2\beta - 1)^2}{\sqrt{k^2 - v}} v' < 0$$

(по лемме 2), т. е. v''' имеет один и тот же знак. Отсюда и следует наше утверждение.

Пусть теперь $\beta = 1/2$. Тогда, если $v''(y_1) = 0$ ($y_1 > y_0$), то по теореме о единственности решения, примененной к уравнению (3),

$$v(y) \equiv v(y_1) + (y - y_1) v'(y_1) \quad (y_0 < y < \infty).$$

Так как $v(\infty) = 0$, получим $v'(y_1) = 0$, что противоречит лемме 2. Лемма 3 доказана.

Следствие.

$$v'(\infty) = 0.$$

Это соотношение, в силу сходимости интеграла $\int_0^\infty v'(y) dy$, сразу вытекает из леммы 3.

Лемма 4.

$$v''(\infty) = 0.$$

Доказательство. Так как $v'(y) < 0$ ($y_0 < y < \infty$), $v'(\infty) = 0$ и для некоторого $y^* > y_0$ функция $v''(y)$ ($y \geq y^*$) не имеет корней, то $v''(y) > 0$ ($y \geq y^*$). Достаточно доказать, что множество всех нулей функции $v'''(y)$ ограничено сверху. Пусть это не так; тогда в точках, где $v'''(y) = 0$, в результате дифференцирования получим

$$\sqrt{k^2 - v} v^{IV} = v'' \left[\frac{1}{4\sqrt{(k^2 - v)^3}} v'^2 + \frac{1}{2\sqrt{k^2 - v}} v'' + 4(\beta - 1) \right]. \quad (4)$$

Если $\beta \geq 1$, то в этих точках при $y \geq y^*$ будет $v^{IV}(y) > 0$, откуда легко следует противоречие.

Если же $0 \leq \beta < 1$ и $v''(y) \rightarrow 0$ (y не стремится к ∞), выберем число $\varepsilon \in (0, \min \{8k(1 - \beta), \lim_{y \rightarrow \infty} |v''(y)|\})$ и обозначим на полуоси $[y^*, \infty)$ через F замкнутое множество точек, в которых $v''(y) \geq \varepsilon$, а через E — его дополнение. Так как $\int_{y^*}^\infty v''(y) dy < \infty$, то множество E (как и F) неограничено. Возьмем любой из интервалов, из которых состоит E . На концах его $v''(y) = \varepsilon$, а внутри $v''(y) < \varepsilon$. Значит, на этом интервале в некоторой точке η достигается минимум $v''(y)$. Возьмем последовательность точек η_i , для которой $\lim_{i \rightarrow \infty} \eta_i = \infty$; при достаточно большом i в точках η_i

$$\frac{1}{2\sqrt{k^2 - v}} v'' + \frac{1}{4\sqrt{(k^2 - v)^3}} v'^2 < \frac{\varepsilon}{2k} + o(1) < 4(1 - \beta),$$

и из (4) получим, что $v^{IV}(\eta_i) < 0$. Но это противоречит тому, что в точках η_i достигается минимум $v''(y)$. Лемма 4 доказана.

Следствие.

$$\lim_{y \rightarrow \infty} yv'(y) = 0.$$

Это соотношение сразу вытекает из уравнения (2) и краевых условий.
Лемма 5. Если $\beta > 0$, то

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{yv'(y)}{v(y)} = -\infty.$$

Доказательство. Пусть $yv'v^{-1} = z$. Тогда с помощью (2) получим

$$z = \frac{4\beta y}{V k^2 - v} + z \left(\frac{1}{y} - \frac{2y}{V k^2 - v} - \frac{z}{y} \right). \quad (5)$$

Если при некотором $y > y_0$ будет $z'(y) = 0$, то для этого y

$$z'' = 4\beta \frac{2(k^2 - v) + yv'}{2(k^2 - v)^{3/2}} + z \left(-\frac{1}{y^2} - \frac{2(k^2 - v) + yv'}{(k^2 - v)^{3/2}} + \frac{z}{y^2} \right).$$

В силу следствия леммы 4 и того, что $z < 0$ ($y > y_0$), при достаточно больших y в стационарных точках $z(y)$ будет $z''(y) > 0$. Отсюда следует, что $z(y)$, начиная с некоторого y , является монотонной функцией.

Допустим, что $z(\infty) = c > -\infty$ ($c \leq 0$). Из соотношения (5) получим $z'(\infty) = \infty$, что невозможно. Значит, $z(\infty) = -\infty$, что и требовалось доказать.

Теорема. Решение краевой задачи (1) и его первая и вторая производные имеют при $t \rightarrow \infty$ следующее асимптотическое представление:

$$\begin{aligned} y(t) &= kt - C + t^{-2-2\beta+o(1)} e^{-kt^2+2Ct}, \\ y'(t) &= k - t^{-1-2\beta+o(1)} e^{-kt^2+2Ct}, \\ y''(t) &= t^{-2\beta+o(1)} e^{-kt^2+2Ct}, \end{aligned}$$

где $C > 0$ — некоторая константа (равная $\lim_{t \rightarrow \infty} (kt - y(t))$).

Доказательство. Из уравнения (2) получим

$$\frac{v''(y)}{v'(y)} = -\frac{2y}{V k^2 - v} + \frac{4\beta v}{v' V k^2 - v} \equiv -\frac{2y}{k} + 4u(y),$$

где, в силу леммы 5, $u(y) \rightarrow 0$. Отсюда, интегрируя в пределах от некоторого $y_1 > y_0$, получим

$$v'(y) = -C_1 e^{-\frac{y^2}{k} + 4 \int_{y_1}^y su(s) ds} \equiv -C_1 \chi(y) \quad (C_1 > 0; y > y_0) \quad (6)$$

и, в силу

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{yv}{v'} = \lim_{y \rightarrow \infty} \left(-\frac{y}{y^{-1} \chi(y)} \right) = -\frac{k}{2} \quad (7)$$

(предел легко находится по правилу Лопиталья),

$$v = \frac{C_2 + o(1)}{y} \chi(y) \quad (y_0 < y < \infty; C_2 = \frac{k}{2} C_1). \quad (8)$$

Имеем далее по правилу Лопиталья

$$\lim_{y \rightarrow \infty} y^2 (k - V k^2 - v) = \lim_{y \rightarrow \infty} \frac{v' / 2 V k^2 - v}{-2y^{-3}} = \lim_{y \rightarrow \infty} \frac{-C_1 y^3 \chi(y)}{-4 V k^2 - v} = 0,$$

откуда, в силу (7), $\lim_{y \rightarrow \infty} y^2 u(y) = -\frac{\beta}{2}$. Значит, по правилу Лопиталья,

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \frac{y_1}{\ln y} = \lim_{y \rightarrow \infty} y^2 u(y) = -\frac{\beta}{2}. \quad (9)$$

Поэтому вследствие (8)

$$\sqrt{k^2 - v} = k - y^{-1-2\beta+o(1)} e^{-\frac{y^2}{k}}. \quad (10)$$

Значит, прежде всего, так как $\sqrt{k^2 - v} = y'(t)$, то $y(t) \sim kt$, и на основании (10)

$$y'(t) = k - e^{-kt^2+o(t^2)} \quad (t \geq t_0).$$

Интегрируя, получаем

$$y = kt - C + \int_t^\infty e^{-k\tau^2+o(\tau^2)} d\tau \quad \left(C = kt_0 - y_0 + \int_{t_0}^\infty e^{-k\tau^2+o(\tau^2)} d\tau \right).$$

Положим при $t \geq t_0$:

$$\int_t^\infty e^{-k\tau^2+o(\tau^2)} d\tau = e^{-kt^2+\gamma(t)t^2}.$$

Тогда легко показать, что $\gamma(\infty) = 0$. Действительно, по правилу Лопиталя

$$\frac{\int_t^\infty e^{-\alpha\tau^2} d\tau}{e^{-\alpha t^2} t^{-1}} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\alpha} \quad (\alpha > 0);$$

но для любого $\varepsilon > 0$ ($\varepsilon < k$) при достаточно большом t

$$e^{-(k+\varepsilon)t^2} < e^{-kt^2+o(t^2)} < e^{-(k-\varepsilon)t^2},$$

и потому

$$t^{-1} e^{-(k+\varepsilon)t^2} \left(\frac{1}{2(k+\varepsilon)} + o(1) \right) < \int_t^\infty e^{-k\tau^2+o(\tau^2)} d\tau < t^{-1} e^{-(k-\varepsilon)t^2} \left(\frac{1}{2(k-\varepsilon)} + o(1) \right),$$

откуда сразу следует наше утверждение.

Итак,

$$y = kt - C + e^{-kt^2+o(t^2)}. \quad (11)$$

Отсюда $C = \lim_{t \rightarrow \infty} (kt - y)$; из леммы 1 следует, что разность $kt - y(t)$ при $0 \leq t < \infty$ возрастает и, так как $y(0) = 0$, то $C > 0$.

Подставляя (11) в (10), получим выражение для $y'(t)$, приведенное в формулировке теоремы. Далее, при $t > t_0$, согласно (6)

$$y''(t) = \frac{-v'(y)}{2} = \frac{C_1}{2} e^{-\frac{y^2}{k} + 4 \int_{y_1}^y su(s) ds} = y^{-2\beta+o(1)} e^{-\frac{y^2}{k}}$$

(см. (9)). Используя (11), получим требуемое выражение для $y''(t)$.

Наконец, интегрируя выражение для $y'(t)$ и учитывая, что

$$\int_t^\infty \tau^{-1-2\beta+o(1)} e^{-k\tau^2+C\tau} d\tau = t^{-2-2\beta+o(1)} e^{-kt^2+2Ct}$$

(доказательство аналогично доказательству того, что $\gamma(\infty) = 0$), а затем, сравнивая полученный результат с (11), получим требуемое представление $y(t)$.

Отметим в заключение, что величина константы C неизвестна. Было бы важно получить оценку, или метод приближенного вычисления, или разложение в ряд какого-либо вида и т. п. этой константы.

Поступило
18 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Шлихтинг, Теория пограничного слоя, ИЛ, 1956. ² R. Iglisch, Zs. angew. Math. u. Mech., **34**, № 12, 441 (1954). ³ S. Furuya, Comment. Math. Univ. St. Paul, **1**, 81 (1953). ⁴ R. Iglisch, Zs. angew. Math. u. Mech., **33**, № 4, 143 (1953). ⁵ K. Stewartson, Proc. Cambr. Phil. Soc., **50**, № 3, 454 (1954).

ГИДРОМЕХАНИКА

М. Д. РОЗЕНБЕРГ *

О РАДИАЛЬНОМ ВЫТЕСНЕНИИ ГАЗИРОВАННОЙ НЕФТИ ВОДОЙ

(Представлено академиком А. И. Некрасовым 4 IX 1956)

В нашей совместной работе с М. М. Глоговским⁽³⁾ рассматривалось приближенное решение задачи о радиальном вытеснении газированной нефти краевой водой. В частности, рассматривался случай радиального вытеснения нефти водой при поддержании постоянного давления на контуре питания водонапорной области.

Анализ полученного в этой работе решения позволил прийти к заключению, что после некоторого, сравнительно непродолжительного, периода газированная нефть, вытесняемая водой, движется практически как несжимаемая жидкость, и дал возможность предложить инженерный метод расчета вытеснения газированной нефти водой⁽⁴⁾. Следует отметить, что в этом решении не учитывались некоторые реальные свойства пластовых нефтей и газов, зависимость вязкостей нефти и газа от давления, отклонения от законов для идеальных газов и изменение объемного коэффициента нефти при дегазации. В настоящей работе рассматривается более общая задача о радиальном вытеснении газированной нефти водой.

Рассмотрим круговую залежь (рис. 1) радиуса r_k , в центре которой в момент $t=0$ начинает действовать скважина радиуса r_c . Будем считать, что в водонапорной области на расстоянии r_0 от центра залежи задано либо постоянное давление, либо расход вторгающейся в пласт воды.

В водонапорной области, пренебрегая упругостью воды, будем считать режим гравитационно-водонапорным. Предположим, что давление насыщения равно первоначальному пластовому давлению. Будем также считать, что нефть полностью вытесняется водой.

Введем обозначения: \bar{p} — среднее давление в нефтяной залежи; $\tilde{\rho}$ — средняя насыщенность пор нефтью в нефтяной области; Ω_k — объем порового пространства в нефтяной области, причем

$$\Omega_k = \pi h m (r_k^2 - r_c^2); \quad (1)$$

$\beta(p)$ — объемный коэффициент нефти.

Заметим, что почти на всем интервале изменения давления и, во всяком случае, на всем интервале, представляющем практический интерес для исследуемого случая, $\beta(p)$ является линейной функцией давления⁽⁵⁾. Тогда дебит нефти выразится в следующем виде:

$$q_n = - \frac{d}{dt} \left[\frac{\tilde{\rho} \Omega_k}{\beta(\bar{p})} \right], \quad (2)$$

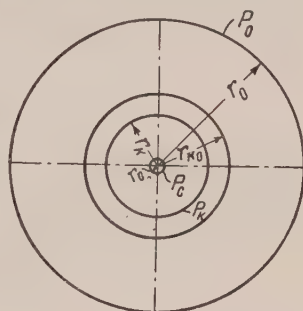


Рис. 1

а расход вторгшейся в пласт воды будет равен

$$q_v = - \frac{d\Omega_k}{dt}. \quad (3)$$

Разделив (2) на (3) и учитывая (1), после несложных преобразований получим:

$$\frac{d\left[\frac{\tilde{\rho}}{\beta(\tilde{p})}\right]}{dr_k} = \frac{2}{r_k} \left[\frac{q_n}{q_v} - \frac{\rho}{\beta(\tilde{p})} \right]. \quad (4)$$

Полагая в уравнении (4) $\beta(p) = 1$, получим уравнение, рассмотренное в работе (3). Дифференциальное уравнение (4) дает возможность решать задачу о радиальном вытеснении газированной нефти водой при различных заданных условиях. На контуре питания водонапорной области могут быть заданы либо значения мгновенного расхода вторгающейся в пласт воды, либо давление, а на скважине — дебит нефти или забойное давление. Каждому виду таких условий будет соответствовать один из частных случаев уравнения (4).

Заметим, что в простейшем случае, когда заданы постоянные расход воды и дебит нефти либо постоянное их отношение, уравнение (4) легко интегрируется.

Наиболее интересным практически является случай, когда на контуре питания задано постоянное давление. Будем считать, что оно равно первоначальному пластовому давлению $-p_0$. В дальнейшем будем рассматривать неустановившееся движение как смену установившихся состояний (1, 2). Введем газовый фактор, определяемый равенством:

$$\Gamma = \frac{\gamma(p)}{\gamma_0} \frac{\mu_n(p)}{\mu_r(p)} \psi(p) \beta(p) + \frac{S(p)}{\gamma_0}, \quad (5)$$

где γ — удельный вес свободного газа, $\mu_n(p)$ и $\mu_r(p)$ — вязкости нефти и газа, $S(p)$ — вес газа в единице раствора, $\psi(p)$ — отношение фазовых проницаемостей. Дебит газа

$$q_r = - \frac{d}{dt} \left[\Omega_k (1 - \tilde{\rho}) \frac{\gamma_r(\tilde{p})}{\gamma_0} \right] - \frac{d}{dt} \left[\Omega_k \tilde{\rho} \frac{S(\tilde{p})}{\beta(\tilde{p}) \gamma_0} \right]. \quad (6)$$

Функции давления в правой части (6) предполагаются линейными (что для нашего случая постоянства давления на контуре является достаточно хорошим приближением).

Из уравнений (2), (4) и (6), учитывая (1) и (5), после преобразований получим:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{p}}{dr_k} &= \frac{2}{r_k} f(\tilde{p}, \tilde{\rho}, r_k), \\ \frac{d\tilde{\rho}}{dr_k} &= \frac{2\beta(\tilde{p})}{r_k} \left[\frac{q_n \mu_n \ln\left(\frac{r_0}{r_k}\right)}{2\pi k h (p_0 - \tilde{p})} - \frac{\tilde{\rho}}{\beta(\tilde{p})} \right] - \frac{2\tilde{\rho} \beta'(\tilde{p})}{r_k \beta(\tilde{p})} f(\tilde{p}, \tilde{\rho}, r_k), \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} f(\tilde{p}, \tilde{\rho}, r_k) &= \\ &= \frac{(1 - \tilde{\rho}) \frac{\gamma_r(\tilde{p})}{\gamma_0} + \tilde{\rho} \frac{S(\tilde{p})}{\beta(\tilde{p}) \gamma_0} - \Gamma \frac{q_n \mu_n \ln\left(\frac{r_0}{r_k}\right)}{2\pi k h (p_0 - \tilde{p})} - \left[\frac{q_n \mu_n \ln\left(\frac{r_0}{r_k}\right)}{2\pi k h (p_0 - \tilde{p})} - \frac{\tilde{\rho}}{\beta(\tilde{p})} \right] \left[\frac{\gamma_r(\tilde{p})}{\gamma_0} - \frac{S(\tilde{p})}{\gamma_0} \right]}{(\rho - 1) \frac{\gamma'(\tilde{p})}{\gamma_0} + \frac{\tilde{\rho}}{\beta(\tilde{p})} \frac{\gamma_r(\tilde{p})}{\gamma_0} \beta'(\tilde{p}) - \frac{\tilde{\rho}}{\beta(\tilde{p})} \frac{S'(\tilde{p})}{\gamma_0}} \end{aligned} \quad (8)$$

Система (7) интегрируется численно. В качестве начальных условий могут быть приняты значения среднего давления и средней насыщенности, рассчитанные методом смены установившихся состояний к тому моменту, когда контур области возмущения достигнет контура нефтеносности. Если же пренебречь первой фазой фильтрации газированной жидкости, что допустимо ввиду незначительной ее длительности по сравнению с общим временем разработки залежи, то начальными условиями будут

$$\tilde{p} = p_0, \quad \tilde{p} = p_0.$$

В этом случае система (7) имеет особенность, и интегрирование уравнений следует начать, преобразовав (7) к независимой переменной \tilde{p} . Найдя интеграл уравнений вблизи особенности, возвращаемся к системе (7) с независимой переменной r_k , так как лишь одна она связана с временем однозначной зависимостью. Проинтегрировав численно (7), найдем зависимость \tilde{p} и \tilde{p} от r_k .

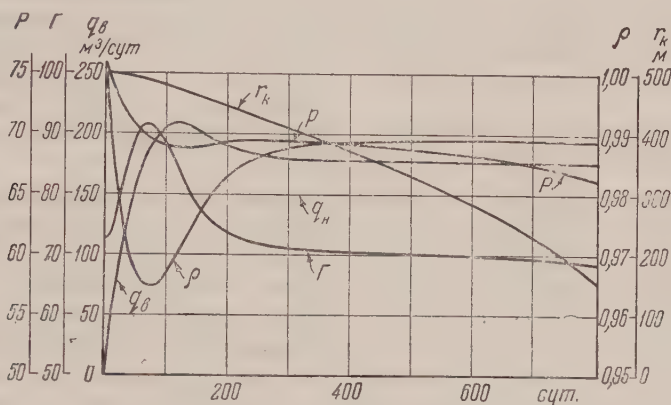


Рис. 2

Рассмотрим детально случай заданного постоянного отбора нефти из пласта. При этом q_n в уравнениях (7) и (8) будет постоянным. Связь между r_k и временем для этого случая найдется из уравнения (3) в виде:

$$t = \frac{\pi m h}{q_n} \left[\frac{r_{k_0}^2 \tilde{p}_0}{\beta(p_0)} - \frac{r_k \tilde{p}}{\beta(\tilde{p})} \right]. \quad (9)$$

Количество вторгающейся в пласт воды может быть рассчитано по формуле:

$$q_w = \frac{2\pi k h (p_0 - \tilde{p})}{\mu_w \ln\left(\frac{r_0}{r_k}\right)}. \quad (10)$$

Газовый фактор определится из (5). Давление на заборе нефтяной скважины может быть найдено по заданному дебиту нефти и рассчитанным значениям r_k , \tilde{p} , \tilde{p} с помощью функции Христиановича (1, 5).

Этим методом был исследован случай со следующими исходными данными: $r_0 = 3000$ м; $r_{k_0} = 500$ м; $p_0 = 76$ атм; $q_n = 150$ м³/сутки; $k = 1$ дарси; вязкость нефти при давлении, равном давлению насыщения, 2 сп; вязкость газа 0,012 сп; $\gamma_g(\tilde{p}) = \tilde{c}_p$. Реальные свойства нефти и газа взяты из работ (6, 7)₀.

На рис. 2 приведены результаты расчетов. Как видно, процесс вытеснения газированной нефти водой можно разделить на два периода.

В первом из них давление и насыщенность резко снижаются, так же как в случае режима растворенного газа. В это же время расход воды быст-

ро возрастает от нуля до величины, равной суммарному отбору нефти и газа из пласта в пластовых условиях.

В начале второго периода количество вторгающейся в пласт воды превосходит отбор нефти и газа, после чего наблюдается быстрый рост насыщенности и незначительное увеличение давления. Далее расход вторгающейся в пласт воды, пройдя через максимум, приближается к суммарному отбору нефти и газа из пласта. Насыщенность порового пространства нефтью во второй период сначала резко увеличивается, а затем, достигнув некоторого значения, почти не меняется. Газовый фактор, достигнув в конце первого периода максимума, в начале второго периода быстро достигает своей первоначальной величины, а затем медленно уменьшается. Давление p в самом начале второго периода несколько возрастает, после чего начинает снижаться подобно тому, как это происходит при вытеснении несжимаемой нефти водой.

Таблица 1

t (сутки)	$\Delta \gamma_{k,м}$		Отклонение, %
	газированная жидкость	несжимаемая жидкость	
3,13	0,04	1,03	2475
14	0,77	4,51	486
52,06	8	16,24	103
103,46	24	31,79	32
206,59	60	63,63	6
307,92	95	97,44	2,5
415,99	135	137,02	1,4
609,32	220	221,49	0,6
806,90	350	350,77	0,2

Следует отметить, что рост насыщенности в начале второго периода объясняется, как это видно из поведения давления, не обратным растворением газа в нефти, а вытеснением части выделившегося из раствора газа.

Как уже отмечалось выше, насыщенность \tilde{p} не является одно-однозначной функцией времени. Это обстоятельство отчетливо видно из рис. 2. Поэтому выбор \tilde{p} в качестве независимого переменного при решении задачи, как это было сделано в (8), где рассматривался частный случай движения идеализированной жидкости, не обоснован и не дает возможности получить полное решение задачи.

Анализ полученного в настоящей работе решения показывает, что с течением времени величина

$$\frac{q_H}{q_B} - \frac{\tilde{p}}{\beta(\tilde{p})}$$

стремится к нулю и процесс вытеснения газированной нефти водой приближается к процессу вытеснения водой мертвой нефти.

В табл. 1 приведено сопоставление продвижения контуров нефтеносности при вытеснении водой газированной нефти и несжимаемой нефти при равном отборе жидкости в пластовых условиях.

Как видно из табл. 1, в течение основного периода газированная нефть вытесняется водой практически как несжимаемая жидкость. Таким образом, подтверждается основной вывод, полученный ранее из упрощенного анализа (3, 4).

Характер приближения процесса вытеснения газированной нефти водой к процессу вытеснения несжимаемой жидкости несколько иной, чем по результатам работ (3, 4).

Всесоюзный нефтегазовый
научно-исследовательский институт

Поступило
19 XI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Христианович, Прикл. матем. и мех., 5, в. 2 (1941). ² К. А. Царевич, Тр. МНИ, в. 5 (1947). ³ М. М. Глоговский, М. Д. Розенберг, ДАН, 85, № 6 (1952). ⁴ М. М. Глоговский, М. Д. Розенберг, Тр. МНИ, в. 12 (1953). ⁵ Л. А. Зиновьева, Тр. МНИ, в. 6 (1954). ⁶ А. Ю. Намиот, М. А. Регельман, Г. Ф. Требин, Тр. Всесоюз. нефтегаз. научн.-иссл. инст., № 2 (1952). ⁷ Г. Ф. Требин, А. Ю. Намиот, Тр. Всесоюз. нефтегаз. научн.-иссл. инст., № 2 (1952). ⁸ Г. П. Гусейнов, Докл. АН АзербССР, 10, № 2 (1954).

А. М. ФАЙНЗИЛЬБЕР

ИНТЕГРАЛЫ ПОДОБИЯ ГИДРОДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком А. И. Некрасовым 14 IX 1956)

Схемы движений вязкого газа, сопровождающихся гетерогенными или гомогенными химическими реакциями, встречаются во многих областях практики. В настоящей работе получен ряд новых интегралов подобия систем дифференциальных уравнений для вышеуказанных задач.

Интегралы подобия вихревых и концентрационных полей для гетерогенных реакций

Пусть $u_x(x, y)$ и $u_y(x, y)$ — компоненты скорости плоского вязкого газового потока, обтекающего криволинейный профиль; $c(x, y)$ — концентрация; $p(x, y)$ — давление; μ — динамический коэффициент вязкости. Так как в рассматриваемых нами задачах скорости движения очень далеки от звуковых, то сжимаемость не учитывается и можно положить $\rho = 1$. Тогда система гидродинамически-диффузионных уравнений имеет вид:

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \right), \quad (1)$$

$$u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} \right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0, \quad (3)$$

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (4)$$

(для газов диффузионное число $Pr = \frac{D}{\mu}$ принято считать равным единице).

Для системы (1)–(4) известен только один интеграл $c = au_x + b$, который имеет место лишь для частного случая отсутствия градиента давления (пограничный слой на пластине). Здесь мы получим интеграл для общего случая с наличием градиента давления (обтекание криволинейного профиля).

Введем новую зависимую переменную

$$\Omega = c - a \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), \quad (5)$$

где a — некоторая константа. В силу (1), (2) и (4) получаем следующее уравнение для Ω :

$$u_x \frac{\partial \Omega}{\partial x} + u_y \frac{\partial \Omega}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial y^2} \right). \quad (6)$$

Это уравнение имеет интеграл

$$\Omega = b = \text{const}, \quad (7)$$

или, иначе,

$$c = a\omega + b, \quad (7')$$

т. е. получаем интеграл подобия вихревых и концентрационных полей (для обтекания профиля произвольной формы).

Выясним, каким граничным условиям соответствует интеграл (7'). Для практических приложений удобнее всего воспользоваться схемой пограничного слоя. На границе слоя ($y = \infty$) имеем $c = \bar{c}$; $\omega = 0$; следовательно, $b = \bar{c}$. Далее, согласно (1) (записанному в форме пограничного слоя) для вихревого градиента, имеем граничное условие на поверхности профиля:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial y}\right)_0 = \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dx}. \quad (8)$$

Для градиента концентрации в рассматриваемом случае поверхностной реакции имеем

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_0 = q(x). \quad (8')$$

Здесь $q(x)$ — заданная функция, определяющая закон растворимости поверхности.

Сопоставление (7'), (8) и (8') дает связь между $q(x)$ и $\frac{dp}{dx}$:

$$q(x) = \frac{a}{\mu} \frac{dp}{dx}. \quad (9)$$

Например, для течения газа в плоском канале ($\frac{dp}{dx} = \text{const}$) получаем $q(x) = \text{const}$ и, так как $u_x = \bar{u}_x \left(1 - \frac{y^2}{h^2}\right)$ (где $2h$ — ширина канала, \bar{u}_x — осевая скорость), то интеграл (7') дает $c = \bar{c} - \frac{2a\bar{u}_x}{h^2} y$.

Аналогично получаются решения для течения газа, сопровождающегося поверхностной реакцией, и в других случаях, например для конфузора, полигонального и степенного распределения скоростей и т. д.

Обобщенный интеграл подобия

Покажем, что в частном случае обтекания пластины можно получить и более общий интеграл уравнения (6). В этом случае в уравнении (1) (записанном в форме пограничного слоя) надо положить $\frac{dp}{dx} = 0$ и имеет место интеграл (k и b — константы):

$$\Omega = k u_x + b, \quad (10)$$

или, иначе,

$$c = a\omega + k u_x + b. \quad (11)$$

На границе слоя $c = \bar{c}$; $u_x = \bar{u}_x$, $\omega = 0$ и, следовательно, $b = \bar{c} - k\bar{u}_x$.

Далее, на поверхности имеем $\left(\frac{\partial \omega}{\partial y}\right)_0 = 0$; $\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_0 = q(x)$. Следовательно, согласно (11), $q(x) = k \left(\frac{\partial u_x}{\partial y}\right)_0$ и, так как u_x определяется по формуле Блазиуса в виде $u_x = \bar{u}_x f \left(y \sqrt{\frac{\bar{u}_x}{\mu x}}\right)$, где f — известная функция, то

$$q(x) = \frac{m}{\sqrt{x}}, \quad (12)$$

где $m = k f'(0) \bar{u}_x \sqrt{\frac{\bar{u}_x}{\mu}} = 0,332 k \bar{u}_x \sqrt{\frac{\bar{u}_x}{\mu}}$.

Интеграл подобия для однородных реакций

В случае однородной (объемной) реакции уравнение для концентраций (записанное в форме пограничного слоя) имеет вид

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} = \mu \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + V_{ch}. \quad (13)$$

Здесь V_{ch} — скорость объемной химической реакции, которая может быть в общем виде представлена в виде многочлена второй степени относительно концентрации:

$$V_{ch} = a_0 + a_1 c + a_2 c^2. \quad (14)$$

Наиболее важными частными случаями здесь являются реакция первого порядка ($a_0 = a_2 = 0$) и реакция второго порядка ($a_0 = a_1 = 0$).

Уравнение движения (1) сохраняет свой вид:

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = \mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \bar{u}_x \bar{u}_x' \quad (15)$$

(здесь, согласно интегралу на границе пограничного слоя, $-\frac{\partial p}{\partial x}$ заменено на $\bar{u}_x \bar{u}_x'$; черта сверху соответствует границе слоя).

Покажем, что решение системы (13)–(15) можно найти в форме интеграла подобия полей концентраций и скоростей:

$$c = c_0(x) + \frac{\bar{c} - c_0(x)}{u_x} u_x \quad (16)$$

(индекс o соответствует поверхности обтекаемого профиля).

Подставляя (16) в (13), используя (15) и вводя также переменную $r = \bar{c} - c_0(x)$, получаем, сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях u_x , систему уравнений для определения $\bar{u}_x(x)$ и r :

$$\bar{u}_x' r = a_2 r^2 - (a_1 + 2a_2 \bar{c}) r + V_{ch}, \quad (17)$$

$$-\bar{u}_x r' = 2a_2 (\bar{c} - r) r + a_1 r, \quad (18)$$

$$\bar{u}_x r' = \bar{u}_x' r + a_2 r^2. \quad (19)$$

Складывая (17), (18) и (19), получаем очевидное условие

$$\bar{V}_{ch} = 0, \quad (20)$$

соответствующее отсутствию гомогенной реакции на границе слоя. Вводя также обозначение

$$a_1 + 2a_2 \bar{c} = k = \left(\frac{dV_{ch}}{dc} \right)_{c=\bar{c}},$$

имеем (мы выписываем только первые два уравнения, так как третье является их следствием):

$$\bar{u}_x' = a_2 r - k, \quad (21)$$

$$-\bar{u}_x r' = (k - 2a_2 r) r. \quad (22)$$

Совместное решение системы (21), (22) дает:

а) для $a_2 = 0$ ($k = a_1$)

$$\bar{u}_x = -a_1 x + c_2; \quad r = c_1 (-a_1 x + c_2), \quad (23)$$

что соответствует полигональному распределению скоростей;

б) для $a_2 \neq 0$

$$\bar{u}_x = -\frac{k}{2} (x + c_1) + \frac{c_2}{x + c_1}, \quad (24)$$

$$r = \bar{c} + \frac{a_1}{2a_2} - \frac{c_2}{a_2 (x + c_1)^2}, \quad (24')$$

что соответствует комбинации полигонального и гиперболического распределений скоростей.

Гомогенная реакция второго порядка при течении в конфузоре

В случае реакции второго порядка $a_0 = a_1 = 0$; $V_{ch} = a_2 c^2$ и, так как $\bar{V}_{ch} = 0$, то и $\bar{c} = 0$. Следовательно, $k = a_1 + 2a_2 \bar{c} = 0$, и формула (24) дает

$$\bar{u}_x = \frac{c_2}{x + c_1}, \quad (25)$$

т. е. течение в конфузоре.

В этом случае (24') определяет значение концентрации на поверхности в виде

$$c_0 = \bar{c} - r = \frac{c_2}{a_2 (x + c_1)^2}.$$

Поступило
27 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, 1954.
- ² В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952, гл. II.
- ³ А. М. Файнзильбер, ДАН, 100, № 2 (1955).

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

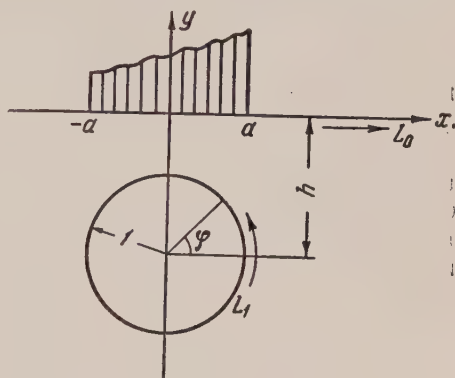
И. Г. АРАМАНОВИЧ

**ЗАДАЧА О ДАВЛЕНИИ ШТАМПА НА УПРУГУЮ ПОЛУПЛОСКОСТЬ
С КРУГОВЫМ ОТВЕРСТИЕМ**

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 22 IX 1956)

1. При решении многих важных контактных задач плоской теории упругости обычно принимается, что одно из упругих тел может быть заменено полуплоскостью. Широко известны работы в этом направлении Л. А. Галина, Н. И. Мусхелишвили, И. Я. Штаермана и других авторов.

В статье рассмотрена контактная задача о давлении штампа для случая, когда полуплоскость имеет круговое отверстие, симметрично расположенное вблизи места ее соприкосновения со штампом. Будем считать, что упругая среда занимает нижнюю полуплоскость (рис. 1); обозначим ее границу через L_0 . Пусть на участке $L_0(-a, a)$ с ней жестко связан штамп с прямолинейным основанием, параллельным оси Ox , перемещающийся только вертикально; внешние силы, действующие на штамп, примем симметричными относительно оси Oy и приводящимися к равнодействующей



$$X = 0, Y = -P.$$

Рис. 1

Упругая полуплоскость имеет круговое отверстие, центр которого находится в точке $z = -ih$ ($h > 1$), а радиус равен единице. Контур этого отверстия (обозначим его через L_1), а также часть границы L_0 , не соприкасающуюся со штампом (L_0''), считаем свободными от действия внешних сил. Односвязные области, ограниченные контурами L_j ($j = 0, 1$) и содержащие начало координат, обозначим S_j , а двусвязную область, ограниченную контурами L_0 и L_1 , обозначим $S_{0,1}$. Направление обхода контуров L_j указано на рис. 1.

Введем комплексные потенциалы Колосова — Мусхелишвили ⁽¹⁾ $\varphi_0(z)$ и $\psi_0(z)$, регулярные в области $S_{0,1}$; их производные обозначим через $\Phi_0(z)$ и $\Psi_0(z)$.

Граничные условия поставленной задачи можно записать в виде

$$x\Phi_0(t) - \overline{\Phi_0(t)} - \overline{t\Phi_0'(t)} - \overline{\Psi_0(t)} = 0 \text{ на } L_0', \quad (1)$$

$$\Phi_0(t) + \overline{\Phi_0(t)} + \overline{t\Phi_0'(t)} + \overline{\Psi_0(t)} = 0 \text{ на } L_0'', \quad (2)$$

$$\Phi_0(t) + \overline{\Phi_0(t)} - e^{-2i\varphi} [\overline{t\Phi_0'(t)} + \overline{\Psi_0(t)}] = 0 \text{ на } L_1 \quad (3)$$

(φ — угол между нормалью к окружности L_1 и осью абсцисс).

Несколько видоизменяя метод Д. И. Шермана ^(2,3), обозначим граничные значения функции $\Phi_0(t)$ на контуре L_1 через $\Omega(t)$ и введем функцию

$$\Phi(z) = \begin{cases} \Phi_0(z) + \frac{1}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{\Omega(\tau)}{\tau - z} d\tau & (z \text{ в } S_{0,1}), \\ \frac{1}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{\Omega(\tau)}{\tau - z} d\tau & (z \text{ в } S_1). \end{cases} \quad (4)$$

Функция $\Phi(z)$, как вытекает из формул Племеля — Сохоцкого, регулярна во всей области S_0 . Из (3) получим тогда, что функция $\Psi(z)$, определенная в области $S_{0,1}$ равенством

$$\Psi(z) = \Psi_0(z) + \frac{1}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{\overline{\Omega(\tau)}}{(\tau + ih)^2(\tau - z)} d\tau - \frac{1}{2\pi i} \int_{L_1} \frac{\tau \overline{\Omega(\tau)}}{(\tau - z)^2} d\tau, \quad (5)$$

также может быть регулярно продолжена внутрь области S_1 .

2. Переходя в (1) и (2) к $\Phi(t)$ и $\Psi(t)$, получим для них аналогичные уравнения, но с добавлением в правых частях линейных операторов $F_1(t)$ и $F_2(t)^*$ от вспомогательной функции $\Omega(t)$, которые могут быть выражены через величины

$$\alpha_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_1} \Omega(\tau) (\tau + ih)^n d\tau \quad (n = -\infty, \dots, \infty). \quad (6)$$

Из условия симметрии вытекает, что величины α_{2n+1} действительны, а α_{2n} чисто мнимы.

Так как $\Phi(t)$ и $\Psi(t)$ регулярны во всей нижней полуплоскости, то полученные уравнения, если считать $F_1(t)$ и $F_2(t)$ известными функциями, будут представлять уравнения основной смешанной задачи теории упругости для полуплоскости, и решение ее может быть написано в явном виде ⁽¹⁾:

$$\Phi(z) = \frac{X(z)}{2\pi i} \int_{L_0} \frac{f(t)}{X^+(t)(t-z)} dt + C_0 X(z); \quad (7)$$

$$\Psi(z) = -\Phi(z) - \overline{\Phi(\bar{z})} - z\Phi'(z); \quad (8)$$

$$X(z) = (z+a)^{-1/2+i\beta} (z-a)^{-1/2-i\beta}, \quad \beta = (2\pi)^{-1} \ln \kappa, \quad C_0 = (2\pi)^{-1} P i;$$

$$f(t) = \begin{cases} F_1(t) & \text{на } L'_0, \\ -F_2(t) & \text{на } L''_0. \end{cases}$$

Вычисляя интеграл, входящий в (7), получим для точек z , лежащих в нижней полуплоскости:

$$\Phi(z) = X(z) \left\{ C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n [\tilde{\gamma}_n(z) + (-1)^n G_n^*(z)] - \varepsilon_n \alpha_{-n} G_n(z) \right\}, \quad (9)$$

и для точек z , лежащих в верхней полуплоскости:

$$\Phi(z) = X(z) \left\{ C_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n [\tilde{G}_n(z) + (-1)^n \gamma_n^*(z)] - \varepsilon_n \alpha_{-n} \gamma_n(z) \right\}, \quad (10)$$

* Функции $F_1(t)$ и $F_2(t)$ связаны соотношением

$$F_1(t) + F_2(t) = -(\kappa + 1) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n (t + hi)^{-n-1}$$

де введены обозначения

$$\varepsilon_1 = 2, \quad \varepsilon_n = 1 \quad (n \neq 1); \quad G_n(z) = \sum_{r=0}^n \tilde{T}_{0,r}^{(2)}(z - ih)^{r-n-1};$$

$$\tilde{G}_n(z) = \sum_{r=0}^n T_{0,r}^{(2)}(z + ih)^{r-n-1}$$

(определение чисел $T_{0,r}^{(2)}$ и $\tilde{T}_{0,r}^{(2)}$ дано ниже);

$$v_n(z) = G_n(z) - \{X(z)(z - ih)^{n+1}\}^{-1}; \quad \tilde{v}_n(z) = \tilde{G}_n(z) - \{X(z)(z + ih)^{n+1}\}^{-1}.$$

Знак * здесь и в дальнейшем означает сумму вида

$$R_n^*(z) = (n+2)R_{n+2}(z) - 2ih(n+1)R_{n+1}(z) - nR_n(z).$$

3. Для определения величин α воспользуемся уравнением (3). Подставив в него предельные значения $\Phi_0(t)$ и $\Psi_0(t)$, взятые из (4) и (5), и учитывая (8), получим

$$\Phi(t) - (1 + e^{-2i\varphi})\overline{\Phi(t)} + e^{-2i\varphi}[(t - \bar{t})\overline{\Phi'(t)} - \Phi(\bar{t})] = \Omega(t) - \alpha_{-1}. \quad (11)$$

Заменим теперь $\Phi(t)$ и $\Phi(\bar{t})$ по формулам (9) и (10). Умножая обе части полученного равенства на $\{2\pi i(t + hi)^k\}^{-1}$ ($k = -\infty, \dots, \infty$) и интегрируя по контуру L_1 , придём к бесконечной системе уравнений (при этом оказывается, что $\alpha_0 = 0$):

$$\begin{aligned} \alpha_k + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n [\tilde{u}_{n,k} + k\{\tilde{u}_{n,k}^*\} + (-1)^n(\tilde{v}_{n,k}^* + k\{\bar{v}_{n,k}\})] - \\ - \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_{-n} [\tilde{v}_{n,k} + (-1)^n k\{\bar{u}_{n,k}\}] = -C_0[k\{\bar{T}_{0,k-1}^{(1)}\} + \tilde{T}_{0,k-1}^{(1)} + \\ + 2\alpha_{-1}[\tilde{v}_{n,k} - k\{\bar{u}_{n,k}\}], \end{aligned} \quad (12)$$

$$\alpha_{-k} - \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n [v_{n,k} + (-1)^n u_{n,k}^*] + \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_{-n} u_{n,k} = C_0 T_{0,k-1}^{(1)} - 2\alpha_{-1} u_{1,k},$$

где

$$\begin{aligned} u_{n,k} = \sum_{r=0}^n \tilde{T}_{0,n-r}^{(2)} T_{r+1,k-1}^{(1)}; \quad v_{n,k} = \sum_{r=0}^n T_{0,r}^{(2)} T_{0,k+n-r}^{(1)}; \\ T_{n,k}^{(1)} = \frac{1}{k!} \left[\frac{X(t)}{(t - hi)^n} \right]_{t=-hi}^{(k)}; \quad T_{n,k}^{(2)} = \frac{1}{k!} \left[\frac{1}{X(t)(t - hi)^n} \right]_{t=-hi}^{(k)}. \end{aligned}$$

Величины $\tilde{T}^{(j)}$ получаются из $T^{(j)}$ заменой h на $-h$. При определении $\tilde{u}_{n,k}$ и $\tilde{v}_{n,k}$ знак \sim действует как черта сопряжения. Символ * объяснен выше, и, наконец, скобки $\{\}$ во всех случаях обозначают суммы вида

$$\{R_{n,k}\} = R_{n,k+2} + 2ihR_{n,k+1} - R_{n,k}.$$

Вычисление коэффициентов значительно упрощается, если воспользоваться рекуррентными соотношениями:

$$T_{r,k}^{(j)} = \frac{1}{2hi} (T_{r,k-1}^{(j)} - T_{r-1,k}^{(j)}), \quad u_{n,k} = \frac{1}{2hi} (u_{n,k-1} - u_{n-1,k} - \tilde{T}_{0,n}^{(2)} T_{0,k-1}^{(1)}),$$

а также легко доказываемыми равенствами

$$\sum_{r=0}^{n+k} T_{0,r}^{(1)} T_{0,k+n-r}^{(2)} = \sum_{r=0}^{n+k} \tilde{T}_{0,r}^{(1)} \tilde{T}_{0,k+n-r}^{(2)} = 0.$$

Производные функции $X(z)$ могут быть вычислены по формуле

$$X^{(n)}(z) = \frac{(-1)^n X(z) \sin \pi A}{\pi} \sum_{r=0}^n C_n^r \frac{\Gamma(\bar{A} + n - r) \Gamma(A + r)}{(z + a)^{n-r} (z - a)^r},$$

где $A = \frac{1}{2} + i\beta$. Аналогичная формула имеет место и для $[X^{-1}(z)]^{(n)}$.

Легко проверить, что все коэффициенты с индексами n и k одинаковой четности действительны, а с индексами разной четности чисто мнимы. Поэтому система уравнений (12) является системой с действительными коэффициентами относительно α_{2k+1} и $\text{Im } \alpha_{2k}$.

В системе (12) члены, содержащие α_{-1} , отнесены к правой части, потому что уравнение второй группы для $k=1$ обращается в тождество. Для определения α_{-1} воспользуемся вторым из равенств (4). Если в нем заменить $\Omega(t)$ по формуле (11), то, проделав необходимые преобразования, придем к уравнению:

$$\alpha_{-1} = \Phi(-ih),$$

из которого и определим α_{-1} после решения системы (12).

Система (12) будет квазирегулярна ⁽⁴⁾ при любых значениях $h > 1$.

Для доказательства этого достаточно оценить сумму $\sum_{n=1}^{\infty} n |u_{n,k}|$, так как остальные суммы оцениваются аналогично. Применяя для оценок производных неравенства Коши, получим

$$\sum_{n=1}^{\infty} n |u_{n,k}| < \frac{c(h)}{h^k}.$$

Оценки такого же вида получаются и для членов, стоящих в правых частях уравнений (12).

Используя свойства регулярных систем, можно показать, что $|\alpha_k|$ и $|\alpha_{-k}|$ убывают с ростом k не медленнее, чем kh^{-k} . Отсюда, кстати, будет следовать равномерная сходимость всех введенных рядов.

Для определения давления под штампом пользуемся формулой

$$P(t) + iT(t) = -(Y_y - iX_y) = -(\kappa + 1) \left[\Phi(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n}{(t + hi)^{n+1}} \right],$$

где $\Phi(t)$ определено формулой (9).

Из анализа полученного решения видно, что требование симметрии введено лишь для упрощения алгебраических преобразований.

Московский институт инженеров
железнодорожного транспорта
им. И. В. Сталина

Поступило
17 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Мухелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости, М., 1954. ² Д. И. Шерман, Прикл. матем. и мех., 15, в. 3 (1951). ³ И. Г. Араманович, ДАН, 104, №3 (1955). ⁴ Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы анализа, М., 1953.

Э. А. АРИНШТЕЙН

ЯВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 25 X 1956)

Проблема кристаллизации в статистической физике еще не решена. Метод А. А. Власова ⁽¹⁾ приводит всегда к непрерывной кристаллизации. Определить точность его уравнений и вид ядра затруднительно. Аналогичные результаты получены С. В. Тябликовым ⁽²⁾. Он исходит из произвольного представления бинарной функции через одинарные. Из такого же представления исходит Кирквуд ⁽³⁾. Кроме того, ядро уравнения Кирквуда невозможно определить ни теоретически, ни экспериментально. Не решают проблемы также работы, в которых рассматриваются либо только жидкая ⁽⁴⁾, либо только кристаллическая фаза ^(5, 6), и работы, исходящие из модельных представлений ^(7, 8).

В настоящей работе кристаллизация исследуется методом Н. Н. Боголюбова ⁽⁹⁾, что позволяет связать термодинамические функции со структурой.

Функцию распределения s частиц определим через производящий функционал:

$$F_s(1 \dots s) = V^s \int D_N dq_{s+1} \dots dq_N = \left[\frac{\delta^s L(u)}{\delta u(1) \dots \delta u(s)} \right]_{u=0};$$

$$L(u) = \int D_N \prod_{i=1}^N (1 + v u(i)) dq_i. \quad (1)$$

Функционал $W(u) = \ln L$ определяет корреляционные функции:

$$q_s = \left[\frac{\delta^s W(u)}{\delta u(1) \dots \delta u(s)} \right]_{u=0}; \quad F_1 = g_1; \quad F_2(1, 2) = F_1(1) F_1(2) + g_2(1, 2); \dots \quad (2)$$

Воспользуемся функциональным уравнением Н. Н. Боголюбова:

$$\frac{\delta^s L(u)}{\delta u(1) \dots \delta u(s)} = (zv)^s \exp\left(-\frac{U_s}{\vartheta}\right) L\left(u(i) (\varphi_{1\dots s}(i) + 1) + \frac{1}{\vartheta} \varphi_{1\dots s}(i)\right), \quad (3)$$

где $\varphi_{1\dots s}(i) = \prod_{j=1}^s (1 + f_{ij}) - 1$ ($i > s$); $f_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij}}{\vartheta}\right) - 1$ и z — активность. Логарифмируя и взяв функциональную производную от (3), получим при $s = 1$:

$$\frac{\delta^2 W(u)}{\delta u(1) \delta u(2)} = \frac{\delta W(u)}{\delta u(1)} \left\{ \frac{\delta W\left(u(i) (1 + f_{1i}) + \frac{1}{\vartheta} f_{1i}\right)}{\delta u(2)} - \frac{\delta W(u)}{\delta u(2)} \right\}. \quad (4)$$

Дальнейшим функциональным дифференцированием и подстановками можно выразить все g_s через F_1 в любом приближении по корреляции, т. е. с точностью до любого члена в разложении функционала $W(u)$.

Для функции распределения F_1 получим этим методом уравнение:

$$\ln \frac{F_1(1)}{v} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{v^s s!} \int K_{s+1}(1, \dots, s+1) F_1(2) \dots \dots F_1(s+1) dq_2 \dots dq_{s+1} = W \left(\frac{1}{v} f_{1i} \right), \quad (5)$$

где

$$K_2(1, 2) = f_{12}; \quad K_3(1, 2, 3) = f_{12} f_{13} f_{23}; \dots$$

При $F_1 \equiv 1$ система приближений по корреляции совпадает с разложением по степеням плотности. Но (5) имеет еще и периодическое решение, которое невозможно получить разложением по степеням плотности. Уравнение (5) при дополнительном условии нормировки $\langle F_1 \rangle_{\text{ср}} = 1$ эквивалентно задаче на отыскание условного экстремума функционала

$$A(F_1, v, \vartheta) = \vartheta \left\langle F_1(1) \ln F_1(1) - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{F_1(1)}{v^s (s+1)!} \int K_{s+1}(1, \dots, s+1) F_1(2) \dots \dots F_1(s+1) dq_2 \dots dq_{s+1} \right\rangle_{\text{ср}} - \vartheta \ln \frac{v(2\pi m \vartheta)^{3/2}}{h^3}, \quad (6)$$

определяемого из (5) с точностью до членов и множителей, не зависящих от F_1 . Они выбраны так, чтобы $A(F_1)$ было равно удельной свободной энергии. Действительно, при постоянных температуре и плотности равновесное распределение соответствует минимуму свободной энергии. Докажем, кроме того, что давление и внутренняя энергия выражаются через производные функционала A по v и ϑ . Давление, согласно (9), равно

$$p = \frac{\vartheta}{v} \left\{ 1 - \frac{1}{6\vartheta v} \left\langle \frac{du(\lambda r_{12})}{d\lambda} \right\rangle_{\lambda=1} F_2(1, 2) dq_2 \right\rangle_{\text{ср}} \}. \quad (7)$$

F_2 выразим с помощью (4). Для этого в (5) f_{1i} заменим на $f_{1i} + v u(i)(1 + f_{1i})$, причем f_{ij} , не содержащие координаты (1), не преобразуются, и возьмем функциональную производную. После ряда преобразований получим

$$F_2(1, 2) = F_1(1) F_1(2) (1 + f_{12}) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{v^{s-1}(s-1)!} \int \frac{\partial K_{s+1}(1, \dots, s+1)}{\partial f_{12}} F_1(3) \dots \dots F_1(s+1) dq_3 \dots dq_{s+1}, \quad (8)$$

$$p = \frac{\vartheta}{v} \left\{ 1 - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{v^s (s+1)!} \left\langle \int K_{s+1}(1, \dots, s+1) \left[\left(s - \frac{1}{3} \frac{d}{d\lambda} \right) F_1 \left(\frac{r_1}{\lambda} \right) \dots \dots F_1 \left(\frac{r_{s+1}}{\lambda} \right) \right]_{\lambda=1} dq_2 \dots dq_{s+1} \right\rangle_{\text{ср}} \right\}. \quad (9)$$

$F_1 = \sum a_i \exp[i(\mathbf{k}_i \mathbf{r})]$, где $\mathbf{k}_i = 2\pi \mathbf{b}_i$, \mathbf{b}_i — векторы обратной решетки и $\partial A / \partial a_i = 0$. При всестороннем сжатии $k_i \sim v^{-1/3}$; $\frac{1}{3} \frac{d}{d\lambda} F_1 \left(\frac{r}{\lambda} \right) \Big|_{\lambda=1} = -\frac{1}{3} \sum \left(k_i \frac{\partial F_1}{\partial k_i} \right)_{a_i} = \left(v \frac{dF_1}{dv} \right)_{a_i}$ и $p = -\partial A / \partial v$.

Выражение для внутренней энергии (см. (9)) с помощью (8) без труда приводится к виду $-\vartheta^2 \partial(A/\vartheta) / \partial \vartheta$. Постоянные, содержащиеся в последнем члене выражения (6), определены из сравнения с рядом по степеням плотности и, вообще говоря, несущественны. Таким образом, функционал (6) выражает связь между структурой и термодинамическими функциями.

Отклонение частиц из положения равновесия в кристалле является суммой большого числа случайных величин и, следовательно, распреде-

ено по нормальному закону. Для структур с высокой симметрией это аспределение сферически симметрично, и функцию F_1 можно задать виде

$$F_1 = \frac{v}{(2\pi)^{3/2} r_0^3} \sum_l \exp \left\{ -\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l)^2}{2r_0^2} \right\} = \sum_l \exp \left\{ -\frac{r_0^2 k_l^2}{2} + i \mathbf{r}(\mathbf{k}_l \mathbf{r}) \right\}. \quad (10)$$

Ширина распределения r_0 является единственным вариационным параметром, определяемым из условия $\partial A(r_0)/\partial r_0 = 0$.

При малых значениях r_0 функция $(2\pi)^{-3/2} r_0^{-3} \exp(-r^2/2r_0^2)$ имеет -образный характер, и, разлагая ядра K возле узлов решетки, получим:

$$A = -\frac{3}{2} \vartheta - \vartheta \ln \frac{(m\vartheta)^{3/2} r_0^3}{h^3} - \vartheta \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{l_1 \dots l_s} K_{s+1}(0, r_{l_1}, \dots, r_{l_s}) + O(r_0^2), \quad (11)$$

откуда следует $\partial A/\partial r_0 = -3\vartheta/r_0 + O(r_0) < 0$.

В случае больших r_0 воспользуемся разложением (10) функции F_1 ряд Фурье. Если при r_0 больших $\partial A/\partial r_0 > 0$, то функционал $A(F_1)$ имеет минимум при конечном значении r_0 ; в противном случае периодическая структура может отсутствовать. Непосредственная подстановка (10) в (6) дает:

$$A(r_0, \vartheta, v) = -\vartheta \ln \frac{v(2\pi m\vartheta)^{3/2}}{h^3} - \vartheta \sum_{s=1}^{\infty} \frac{K_{s+1}}{v^s (s+1)!} - \\ - \frac{\vartheta}{2!} \sum' \exp[-k_l^2 r_0^2] \{ \sigma(\mathbf{k}_l) - 1 \} - \\ - \frac{\vartheta}{3!} \sum_{\mathbf{k}_{l_1} + \mathbf{k}_{l_2} \neq 0} \exp \left[-\frac{(\mathbf{k}_{l_1} + \mathbf{k}_{l_2})^2 + k_{l_1}^2 + k_{l_2}^2}{2} r_0^2 \right] \{ \sigma(\mathbf{k}_{l_1}, \mathbf{k}_{l_2}) - 1 \} - \dots, \quad (12)$$

$$\frac{\partial A}{\partial r_0} = \vartheta r_0 \left\{ \sum' k_l^2 \exp[-k_l^2 r_0^2] \{ \sigma(\mathbf{k}_l) - 1 \} + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{k}_{l_1} + \mathbf{k}_{l_2} \neq 0} \frac{(\mathbf{k}_{l_1} + \mathbf{k}_{l_2})^2 + k_{l_1}^2 + k_{l_2}^2}{2} \exp \left[-\frac{(\mathbf{k}_{l_1} + \mathbf{k}_{l_2})^2 + k_{l_1}^2 + k_{l_2}^2}{2} r_0^2 \right] \times \right. \\ \left. \times \{ \sigma(\mathbf{k}_{l_1}, \mathbf{k}_{l_2}) + 1 \} + \dots \right\}, \quad (13)$$

де

$$K_{s+1} = \int K_{s+1}(1, \dots, s+1) dq_2 \dots dq_{s+1}; \quad \sigma(\mathbf{k}_l) = \frac{1}{v} \int \exp[i(\mathbf{k}_l \mathbf{r})] K(\mathbf{r}) dq_2;$$

$$K(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{v^{s-1} (s-1)!} \int K_{s+1}(1, \dots, s+1) dq_3 \dots dq_{s+1};$$

$$\sigma(\mathbf{k}_{l_1}, \mathbf{k}_{l_2}) = \frac{1}{v^2} \exp[i(\mathbf{k}_{l_1} \mathbf{r}_{12}) + i(\mathbf{k}_{l_2} \mathbf{r}_{13})] K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) dq_2 dq_3;$$

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{1}{v^{s-2} (s-2)!} \int K_{s+1}(1, \dots, s+1) dq_4 \dots dq_{s+1}.$$

Знак $\partial A/\partial r_0$ при больших r_0 определится знаком главного члена, и условие существования периодического решения примет вид:

$$\sigma(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{v} \int_0^{\infty} K(\mathbf{r}) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr > 1. \quad (14)$$

Область термодинамически устойчивых кристаллических состояний определяется условиями:

$$\frac{\partial A}{\partial r_0} = 0; \quad p_{\text{ж}}(v_{\text{ж}}, \vartheta) = p_{\text{тв}}(v_{\text{тв}}, \vartheta); \quad \mu_{\text{ж}}(v_{\text{ж}}, \vartheta) \geq \mu_{\text{тв}}(v_{\text{тв}}, \vartheta). \quad (15)$$

При заданных $v_{\text{тв}}$ и ϑ первое из условий (15) определяет величину r_0 , второе $v_{\text{ж}}$. При малом $\Delta v = v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}}$ можно исключить Δv и с учетом первого из уравнений (15) и разложения (13) получить условие устойчивости в виде:

$$\sum' \exp[-k_l^2 r_0^2] \{\sigma(k_l) - 1\} + \frac{1}{3} \sum_{k_{l_1} + k_{l_2} \neq 0}'' \exp\left[-\frac{(k_{l_1} + k_{l_2})^2 + k_{l_1}^2 + k_{l_2}^2}{2} r_0^2\right] \{\sigma(k_{l_1}, k_{l_2}) + 1\} + \dots \geq 0. \quad (16)$$

Например, для кубической гранецентрированной решетки область устойчивости и параметр r_0 определяются следующими условиями:

$$\sigma(k) - 1 + \exp\left[-\frac{k^2 r_0^2}{3}\right] \left[\sigma\left(\frac{2k}{\sqrt{3}}\right) - 1\right] + 5 \exp\left[-2\frac{k^2 r_0^2}{3}\right] \{\sigma(k, k) + 1\} + \dots = 0, \quad (17)$$

$$\left[\sigma\left(\frac{2k}{\sqrt{3}}\right) - 1\right] + 8 \exp\left[-\frac{k^2 r_0^2}{3}\right] \{\sigma(k, k) + 1\} + \dots \leq 0, \quad (18)$$

где k — основной вектор обратной решетки (умноженный на 2π), причем $v = 6\sqrt{3}\pi^3 k^3$. Для определения всех свойств кристалла к уравнениям (17) и (18) следует добавить уравнение состояния (9).

Из системы (17), (18) следует возможность непрерывной кристаллизации. Линия непрерывного перехода определяется уравнением

$$\sigma(k) \equiv \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty K(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr = 1 \quad (19)$$

при условии $\sigma(2k/\sqrt{3}) < 1$. При $\sigma(2k/\sqrt{3}) > 1$ кристаллизация будет переходом первого рода со скачком плотности; линия перехода определяется системой (17), (18), если в (18) знак \leq заменить знаком равенства.

Расчеты, проведенные для простейшей модели взаимодействия (бесконечный барьер и узкая яма) в первом и втором приближениях по корреляции, показали, что при высоких температурах периодических решений нет, затем идет область непрерывной кристаллизации и лишь при более низких температурах кристаллизация становится переходом первого рода.

В работе Л. Д. Ландау⁽¹⁰⁾ утверждается, что кристаллизация, может быть непрерывной только в изолированных точках. Этот вывод следует из предположения, что ряд Фурье функции F_1 содержит только одну гармонику. Однако в разложении (10) присутствуют все гармоники с коэффициентами, являющимися малыми высших порядков. Область непрерывной кристаллизации получена также Леннард-Джонсом и Девоншайром⁽⁸⁾ методом свободного объема.

В первом приближении по корреляции уравнение (5) совпадает с уравнениями А. А. Власова и С. В. Тябликова. В следующих приближениях ядро, определяемое в работе⁽²⁾, оказывается неточным.

Томский инженерно-строительный институт

Поступило
9 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Власов, Теория многих частиц, 1950. ² С. В. Тябликов, ЖЭТФ, 17, № 5, 386 (1947). ³ J. G. Kirkwood, E. Монрое, J. Chem. Phys., 9, № 7, 515 (1941). ⁴ И. З. Фишер, ЖЭТФ, 23, № 2, 171; № 4, 437, 447 (1955). ⁵ J. F. Herzfeld, M. Гоерперт-Майер, Phys. Rev., 46, 995 (1935). ⁶ М. Вогп, J. Chem. Phys., 7, 591 (1939). ⁷ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1948. ⁸ J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A169, 317 (1939); 170, 464 (1939). ⁹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. ¹⁰ Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, № 1, 19; № 5, 627 (1937).

И. Г. КЕСАЕВ

О ПРИЧИНАХ УПОРЯДОЧЕННОГО ДВИЖЕНИЯ КАТОДНОГО ПЯТНА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 15 XI 1956)

Способность катодного пятна к упорядоченному движению в присутствии магнитного поля уже давно привлекает внимание физиков вследствие необычного направления движения при низких давлениях среды (1^{-10}). В однородном поле это направление оказывается диаметрально противоположным тому, в котором должны отклоняться заряды электромагнитной силой. Этот тип движения получил название «обратного».

Многолетнее изучение «обратного» движения ($^{3-9}$) не внесло ясности в вопрос о механизме упорядоченного движения пятна. Представляется серьезным упущением, что при решении указанного вопроса до последнего времени не принималось во внимание собственное магнитное поле катодных частей дуги, напряженность которого вблизи границ пятна, по приблизительной оценке, может достигать 600 эрст. В результате сложения стороннего поля и собственного поля дуги неизбежно возникает резкая асимметрия в распределении поля у границ пятна. Как показано ниже, такого рода асимметрия может явиться доминирующей причиной движения катодного пятна при низких давлениях.

Если имеется асимметрия условий вблизи границ катодного пятна, следует считаться с возможностью перемещения пятна в направлении, в котором условия эмиссии окажутся более благоприятными. Для выяснения роли асимметрии магнитного поля в движении пятна требуется прежде всего получить ответ на два вопроса:

1. Оказывает ли магнитное поле влияние на условия функционирования пятна?

2. Имеется ли соответствие между направлением движения и направлением, в котором изменение суммарного магнитного поля в области пятна может считаться наиболее благоприятным в смысле воздействия на дугу?

Как показывает опыт, наложение магнитного поля любой ориентации приводит к заметному повышению стабильности катодного пятна ртутной дуги низкого давления, причем стабилизирующее действие поля усиливается с ростом напряженности. Это действие проявляется в том, что в условиях нестабильной дуги, получающейся вблизи критических значений дугового тока (0,5—3 а), наложение поля вызывает стабилизацию катодного падения и увеличение средней продолжительности горения дуги. Ввиду этого асимметрия в распределении поля у границ катодного пятна способна вызвать смещение пятна в результате образования новых, более стабильных центров эмиссии вблизи одной из его границ. Смещение пятна, обусловленное асимметрией поля, должно быть направлено в сторону его возрастания. К этому же выводу приводит анализ асимметрии распределения концентрации заряженных частиц вокруг границ пятна, образующейся в результате электронно-оптического действия магнитного поля. Основная особенность распределения концентрации состоит в том, что максимуму поля должен соответствовать максимум концентрации. Заметная асимметрия в распределении концентрации может, однако, возникать

лишь при низких давлениях среды, при которых средний свободный пробег электронов λ остается больше среднего ларморовского радиуса R .

Таким образом, в указанной области давлений направление движения катодного пятна на ртутном катоде должно совпадать с направлением наиболее резкого увеличения суммарного магнитного поля вблизи границ пятна. Как следует из дальнейшего, применение указанного принципа максимума поля без каких-либо дополнительных предположений о механизме и форме пятна позволяет предсказать направление движения в общем случае неоднородного поля. При этом напряженность поля тока i , перемещающегося вместе с пятном, может быть задана простым соотношением

$$H_i = \frac{0,2i}{r}, \quad (1)$$

справедливым при любой форме пятна для расстояний r , превышающих его размеры.

На рис. 1 поле дуги на окружности радиуса r , проведенной из центра катодного пятна O , представлено вектором, направленным по касательной к окружности. Вследствие симметрии

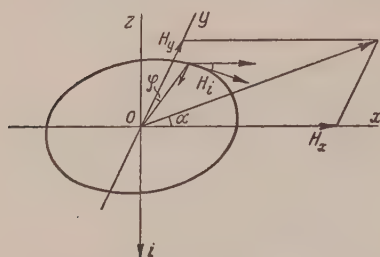


Рис. 1. Графическое построение к сложению собственного магнитного поля дуги H_i и стороннего поля с составляющими H_x и H_y .

поля дуги относительно пятна, это поле само по себе не может вызвать избирательного перемещения пятна в каком-либо одном направлении φ . Необходимая для этого асимметрия возникает в результате наложения внешнего поля H . Для дальнейших выводов представляет интерес случай сильного поля, при котором беспорядочное движение сводится к минимуму и траектория пятна оказывается правильной. В случае сильного поля направления φ_m , в которых суммарное поле на окружности достигает экстремальных значений, могут быть

определены с достаточной точностью из уравнения

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \frac{\frac{\partial H}{\partial x} - \frac{H_y}{H} \frac{0,2i}{r^2}}{\frac{\partial H}{\partial y} + \frac{H_x}{H} \frac{0,2i}{r^2}}. \quad (2)$$

Оси x и y расположены в плоскости катода, и угол φ отсчитывается от положительного направления оси y в сторону положительных x . Составляющие стороннего поля H_x и H_y считаются положительными, если соответствующие векторы направлены в положительном направлении осей. Каждому значению дроби в правой части равенства соответствуют два направления φ_m , из которых одно является направлением максимума, а другое — минимума поля. Ввиду того, что они диаметрально противоположны, направление максимума и является направлением движения пятна, если r обозначает эффективный радиус взаимодействия катодного пятна с магнитным полем. По смыслу поставленной задачи величина r должна несколько превышать действительные размеры пятна, так как направление движения зависит от распределения поля в окрестностях пятна. Если координатные оси расположить так, что знаменатель в правой части равенства остается положительным, то максимуму поля будут соответствовать острые углы и от (2) можно перейти к дифференциальному уравнению траектории, заменив $\operatorname{tg} \varphi_m$ производной $\frac{\partial x}{\partial y}$. В однородном поле

$$\operatorname{tg} \varphi_m = -\frac{H_y}{H_x} = -\operatorname{tg} \alpha,$$

а, следовательно, пятно должно перемещаться под прямым углом к направлению тангенциальной составляющей поля H , поскольку углы φ и α отсчитываются от взаимно перпендикулярных осей. Легко убедиться в том, что направление этого движения противоположно направлению отклонения эмитируемых катодом электронов в поле H , т. е. движение по своему типу является «обратным». В неоднородном поле $\operatorname{tg} \varphi_m \neq -\operatorname{tg} \alpha$, и направление движения должно определяться более сложным правилом (2).

Уравнение траектории катодного пятна приобретает простой вид в случае поля, зависящего лишь от координат x и z , с тангенциальной составляющей, направленной вдоль оси x :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{r^2}{0,2i} \frac{H}{H} \cdot \frac{dH}{dx}. \quad (3)$$

Такого рода поле получается над полюсными наконечниками электромагнита, разделенными промежутком в виде параллельной щели, расположенной вдоль оси y . Характерной особенностью траектории является то, что угол наклона касательной к направлению «обратного» движения, совпадающему с направлением оси y , должен быть приблизительно пропорционален неоднородности поля. Это свойство траектории легко понять на основании связи, которая существует между «обратным» движением пятна и его смещением в сторону увеличения поля. Оба эти движения вызваны общей причиной — асимметрией поля в области пятна. Асимметрия сложения стороннего и собственного полей дает начало «обратному» движению, тогда как сама по себе асимметрия стороннего поля служит причиной отклонения пятна вдоль оси x .

Указанное свойство траектории было подтверждено экспериментально. В первоначальных опытах пятно совершало движение на однородном ртутном катode в поле электромагнита, полюсные наконечники которого находились на 0,6 см ниже уровня ртути. В дальнейшем с целью исключения искажений, связанных с возбуждением поверхностных ртутных волн, ртутный катод был заменен гладкой медной пластиной, покрытой тонким слоем ртути. Пластина укреплялась над полюсными наконечниками, промежуток между которыми имел форму щели шириной в 1 см и длиной 6 см. Равновесное давление ртутного пара в объеме соответствовало температуре 20—22°.

Обычный путь пятна представлен схематически на рис. 2. Пятно от места своего возникновения O двигалось в направлении оси симметрии поля, непрерывно приближаясь к ней. Достигнув в точке P границы катода, пятно огибало катод вдоль правой или левой полуокружности до пересечения с осью симметрии в точке Q и устремлялось по этой оси, делая ее хорошо различимой на снимках.

На рис. 3 приведен снимок (3×) с изображением траектории пятна при токе 3 а и напряженности на оси симметрии поля $H_0 = 1300$ эрст. Как показала обработка многих подобных снимков, в пределах расстояний $x = 0,7$ см от оси симметрии поля y траектория пятна может быть выражена простым уравнением:

$$\ln \frac{x_0}{x} = Ay. \quad (4)$$

В этих пределах использованное в опытах распределение поля может быть аппроксимировано выражениями

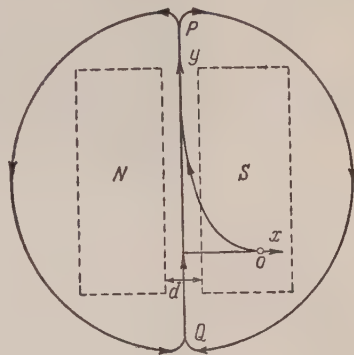


Рис. 2. Расположение полюсных наконечников и траектория катодного пятна

$$H = H_0(1 - ax^2),$$

$$H_x = H_0(1 - bx^2)$$

при значениях постоянных $a = 0,28 \text{ см}^{-2}$ и $b = 0,76 \text{ см}^{-2}$, причем уравнение (4) с достаточной точностью представляет траекторию, получающуюся из решения дифференциального уравнения (3). Постоянная A оказывается связанной с r соотношением:

$$A = \frac{2,8H_0}{i} r^2.$$

Численная величина A была найдена равной $1,1 \text{ см}^{-1}$ для тока 3 а и $1,65 \text{ см}^{-1}$ для тока 15 а , откуда для эффективного радиуса r получаются, соот-

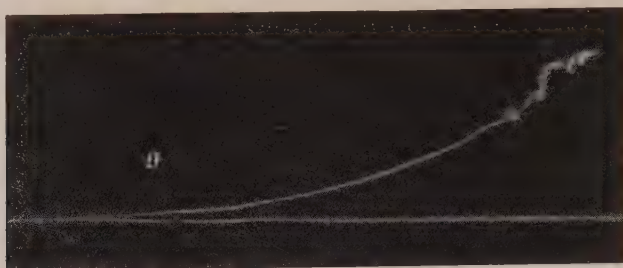


Рис. 3. Фотография траектории катодного пятна в неоднородном поле ($3\times$)

ветственно, значения $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ и $9 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Действительные размеры пятна при указанных значениях тока, согласно данным Фрума ⁽¹¹⁾, изменятся в пределах от $0,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ до $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$.

Совпадение формы теоретической и действительной траектории пятна в неоднородном поле, а также разумный порядок величин радиуса r , определенный путем сравнения теории и опыта, свидетельствует о правоте сделанных предположений о доминирующей роли асимметрии магнитного поля в области катодного пятна в механизме упорядоченного движения пятна при низких давлениях.

Всесоюзный электротехнический институт
имени В. И. Ленина

Поступило
9 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Minorsky, J. de Phys. et le Rad., **9**, 127 (1928). ² C. G. Smith, Phys. Rev., **62**, 48 (1942); **69**, 96 (1946); **73**, 543 (1948); **83**, 194 (1951); **84**, 1075 (1951). ³ R. L. Longini, Phys. Rev., **71**, 642 (1947); **72**, 184 (1947). ⁴ G. J. Himler, G. I. Cohn, Electr. Eng., **67**, 1148 (1948). ⁵ C. J. Gallagher, J. D. Cobine, Phys. Rev., **71**, 481 (1947); Electr. Eng., **68**, 469 (1949). ⁶ C. J. Gallagher, J. Appl. Phys., **21**, 768 (1950). ⁷ J. Rotstein, Phys. Rev., **78**, 331 (1950). ⁸ S. Iamamura, J. Appl. Phys., **21**, 193 (1950). ⁹ R. S. John, J. G. Winans, Phys. Rev., **93**, 653 (1954); **94**, 5 (1954); **98**, 562 (1955). ¹⁰ C. G. Miller, N. L. Sanders, Phys. Rev., **93**, 654 (1954). ¹¹ K. D. Froome, Proc. Phys. Soc., B **62**, 805 (1949).

А. А. МАНЕНКОВ, А. М. ПРОХОРОВ, П. С. ТРУХЛЯЕВ и Г. Н. ЯКОВЛЕВ
СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.
ЯДЕРНЫЙ СПИН И МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ 5,3-ГОДИЧНОГО
РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА Eu^{152}

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 13 XI 1956)

Из сверхтонкой структуры парамагнитного резонанса определены ядерный спин и магнитный момент 5,3-годового радиоактивного изотопа Eu^{152} : $(\text{Eu}^{152}) = 3, |\mu_{152}| = 2,03$ ядерных магнетона.

В работах (1, 2) была исследована сверхтонкая структура парамагнитного резонанса Eu^{2+} , обусловленная ядрами стабильных изотопов Eu^{151} и Eu^{153} .

В данной работе мы исследовали парамагнитный резонанс в порошкообразном фосфоре SrS , активированном европием, содержащим 5,3-годовый радиоактивный изотоп Eu^{152} . Последний был получен путем облучения естественной смеси изотопов Eu^{151} (47,77%) и Eu^{153} (52,23%) котельными нейтронами. При этом облучении получается заметный выход радиоактивного изотопа Eu^{152} , образующегося из Eu^{151} по реакции $\text{Eu}^{151}(n, \gamma)\text{Eu}^{152}$.

Заметного накопления других радиоактивных изотопов, Eu^{154} и Eu^{155} , образующихся в котле по реакциям $\text{Eu}^{153}(n, \gamma)\text{Eu}^{154}$ и $\text{Eu}^{154}(n, \gamma)\text{Eu}^{155}$, не происходит вследствие неподходящих для этого соотношений эффективных нейтронных сечений для Eu^{153} , Eu^{154} и Eu^{155} (3, 4). Исходная смесь изотопов Eu^{151} и Eu^{153} облучалась нейтронным потоком $4 \cdot 10^{13}$ в течение 39 суток.

В результате облучения была получена смесь изотопов Eu^{151} , Eu^{152} и Eu^{153} , относительное содержание которых, как показали наши эксперименты по парамагнитному резонансу, описываемые ниже, составляло соответственно 29%, 17% и 54%.

Образец фосфора SrS , активированный этой смесью изотопов европия, был получен методом, разработанным З. А. Трапезниковой. Этот метод заключается в следующем: в смесь 2 г SrCO_3 , 1,5 г S и 0,35 г SrCl_2 вводился раствор EuCl_2 , после чего смесь просушивалась и прокаливалась на воздухе при температуре 1150°C в течение 20 мин. Концентрация европия в фосфоре составляла $\sim 10^{-4}$.

Парамагнитный резонанс в этом образце был исследован на частоте 9343 мгц с помощью супергетеродинного радиоспектроскопа, описанного в (5). Наблюдаемый спектр изображен на рис. 1. Он состоит из трех серий компонент сверхтонкой структуры, обусловленных ядрами Eu^{151} , Eu^{152} и Eu^{153} ; спектр принадлежит одному электронному переходу $M = 1/2 \longleftrightarrow -1/2$ (линии, соответствующие другим электронным переходам, не наблюдаются вследствие их анизотропного уширения в порошке).

Серия I состоит из наиболее интенсивных линий, принадлежащих изотопу Eu^{153} , серия II — меньшей интенсивности — Eu^{151} и серия III — наименьшей интенсивности — радиоактивному изотопу Eu^{152} .

Сплошными линиями на рисунке изображены хорошо разрешенные компоненты спектра, пунктирными — компоненты, принадлежащие изотопу Eu^{152} , которые перекрываются в наблюдаемом спектре компонентами от

изотопа Eu^{151} . Магнитное поле измерялось с помощью протонного резонанса. Положение линий указано на рис. 1 в частотах протонного резонанса (в мгц).

Как видно из рис. 1, число компонент в каждой из серий I и II равно 6, что соответствует ядерным спинам Eu^{151} и Eu^{153} $I = 5/2$, а полные расщепления в этих сериях, как уже было сообщено (¹, ²), дают для отношения магнитных моментов ядер Eu^{151} и Eu^{153} величину $\mu_{151}/\mu_{153} = 2,24$.

Что касается серии III, принадлежащей радиоактивному изотопу Eu^{152} , то в ней разрешены не все компоненты вследствие перекрытия их

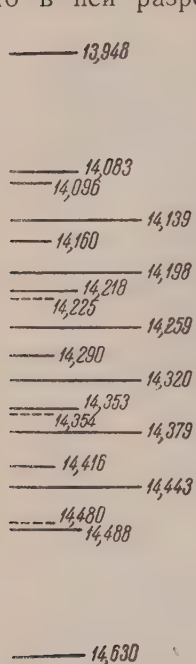


Рис. 1. Сверхтонкая структура парамагнитного резонанса в $\text{SrS} \cdot \text{Eu}^{151, 152, 153}$ в электронном переходе $M = 1/2 \leftrightarrow -1/2$

линии 14,083 и 14,096 мгц, отстоящие одна от другой на 13 кГц. Тщательное изучение линии 14,139 мгц показало отсутствие предполагаемой линии. Сравнение относительных интенсивностей линий спектра также указало на отсутствие дополнительных линий, кроме линий, соответствующих спину $I = 3$.

Таким образом, можно считать установленным, что ядерный спин Eu^{152} равен 3.

Частоты наблюдаемого спектра описываются формулой (²):

$$h\nu = g\beta H + Am + \frac{1}{2} \frac{A^2}{g\beta H_0} \{I(I+1) - m^2\}. \quad (1)$$

Сравнение наблюдаемых частот с этой формулой дает для g -фактора и константы сверхтонкой структуры A_{152} следующие значения: $g = 1,992 \pm \pm 0,001$; $A_{152}^* = 0,064 \pm 0,002$ мгц (по частотной шкале протонного резонанса); $A_{152} = (13,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Следует отметить, что для констант сверхтонкой структуры A_{151} и A_{153} получаются значения $A_{151} = (29,4 \pm \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹; $A_{153} = (13,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, которые несколько меньше значений, определенных для фосфора $\text{SrS} \cdot \text{Eu}$ в (¹, ²). Поскольку сверхтонкое расщепление зависит от электрического поля кристалла, то это

асхождение, вероятно, связано с некоторыми различиями в кристаллической структуре этих образцов.

Значительное различие в величинах констант сверхтонкой структуры (около 15%) было ранее найдено ⁽²⁾ в $\text{SrS} \cdot \text{Eu}$ и $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$. Однако во всех случаях отношение A_{151}/A_{153} было одинаковым, т. е. не зависело от кристаллической структуры.

Полное сверхтонкое расщепление для данного изотопа равно $2AI$ и, поскольку константа A пропорциональна отношению магнитного момента ядра к его спину I , то полное расщепление пропорционально μ . Поэтому из наблюдаемого спектра непосредственно может быть определено отношение магнитных моментов ядер Eu^{151} (или Eu^{153}) и Eu^{152} . Это отношение равно:

$$\mu_{152}/\mu_{151} = 1,77 \pm 0,02.$$

Используя для μ_{151} известную величину 3,6 ядерных магнетонов ⁽⁶⁾, для магнитного момента ядра Eu^{152} , получаем:

$$\mu_{152} = 2,03 \text{ ядерных магнетона.}$$

Относительные знаки моментов μ_{151} и μ_{152} остаются неопределенными. Они могут быть определены путем сравнения сверхтонкого расщепления различных электронных переходов ⁽²⁾.

Поступило
2 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Влеаней, W. Low, Proc. Phys. Soc., A 68, 55 (1955). ² А. А. Маненков, А. М. Прохоров, ДАН, 107, 402 (1956). ³ Д. Юз, Нейтронные исследования ядерных котлов, ИЛ, 1954. ⁴ R. J. Hayden, J. H. Reynolds, M. G. Ingam, Phys. Rev., 75, 150 (1949). ⁵ А. А. Маненков, А. М. Прохоров, Радиотехн. и электроника, 1, № 4, 469 (1956). ⁶ P. F. A. Klinkenberg, Rev. Mod. Phys., 25, 3 (1952).

Н. И. ВУЛЬФСОН

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КОМПЕНСАЦИОННЫХ НИСХОДЯЩИХ ТЕЧЕНИЙ ОКОЛО РАЗВИВАЮЩИХСЯ КУЧЕВЫХ ОБЛАКОВ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 18 XI 1956)

Метод индикации компенсационных нисходящих течений, обусловленных развивающимися кучевыми облаками, основан на следующих соображениях.

Компенсационные нисходящие течения начинаются вблизи верхней границы облаков, где обычно наблюдается сравнительно слабое падение температуры с высотой, а иногда изотермия и даже инверсия температуры. Вследствие этого воздух в компенсационных течениях в процессе опускания становится теплее окружающей атмосферы, так как нагревается приблизительно по адиабатическому закону. В слое, в котором развиваются кучевые облака, градиент температуры не может быть больше адиабатического ⁽¹⁾. Поэтому превышение температуры в нисходящих течениях, возникшее в процессе опускания в слоях со слабым падением температуры с высотой, при отсутствии перемешивания должно сохраняться или даже возрастать, если эти течения имеют достаточно большую протяженность, а градиент температуры в окружающем воздухе продолжает оставаться меньше адиабатического. Таким образом, компенсационные нисходящие течения всегда имеют температуру более высокую, чем окружающий воздух. Благодаря этому они легко фиксируются методом, совершенно аналогичным методу индикации восходящих конвективных потоков ⁽²⁾, при помощи малоинерционного чувствительного термометра, установленного на самолете.

На рис. 1 представлены образцы осциллограмм записи температуры воздуха, перегрузок самолета, скорости полета и отклонения от заданной высоты на горизонтальных маршрутах, частично проходящих через кучевые облака. Из рассмотрения хода температуры видно, что непосредственно возле облаков и особенно между ними четко выявляются относительно узкие и достаточно отличающиеся от окружающей среды теплые потоки* с температурой, значительно более высокой, чем температура безоблачного воздуха на уровне полета. Согласно сказанному выше, эти теплые потоки можно интерпретировать, как компенсационные нисходящие течения. Из записи акселерометра видно, что в момент выхода самолета из этих потоков наблюдаются значительные перегрузки; это указывает на резкое изменение вертикальных движений при переходе из потока в окружающий воздух. Знак перегрузок (обычно положительный) и их резкость подтверждают нисходящий характер компенсационных потоков, и отсутствие значительного пограничного слоя между нисходящими потоками и окружающей средой.

Изучение указанным методом компенсационных нисходящих течений, вызванных развивающимися кучевыми облаками, показало наличие ряда характерных особенностей этих течений:

1. Компенсационные течения локализуются непосредственно около облаков и представляют собой относительно узкие (порядка размера облака) потоки, достаточно отличающиеся от окружающего безоблачного пространства.

* Резкое понижение температуры при входе в облако и повышение ее при выходе обусловлено испарением капелек с датчика температуры, всегда нагретого за счет температуры торможения более, чем облачный воздух ⁽²⁾. Этой же причиной вызваны и отдельные резкие понижения температуры при пересечении обрывков облаков, которые не всегда отмечались горизонтальными черточками на осциллограмме ввиду их малости.

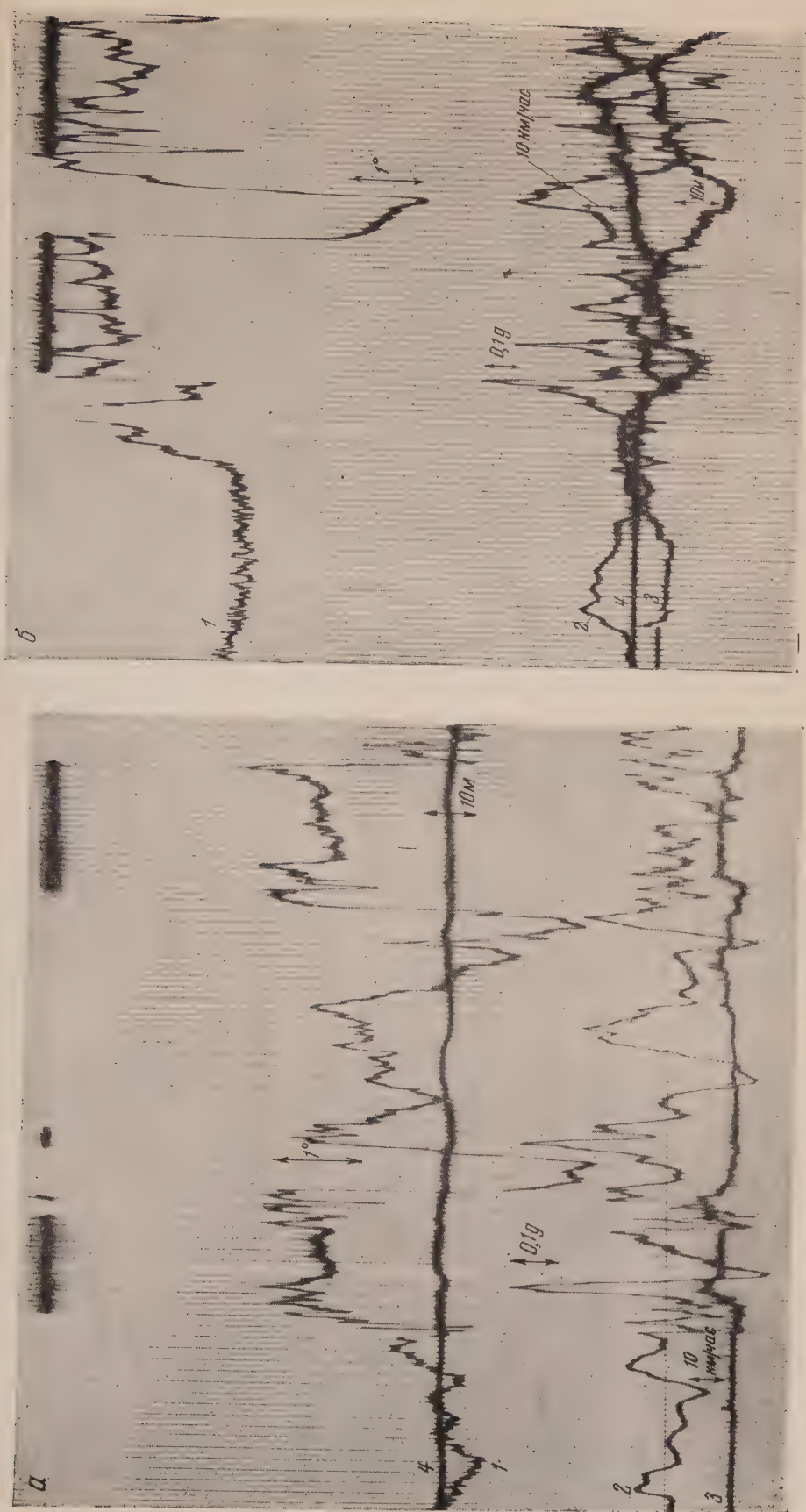


Рис. 1. Образцы осциллограмм, полученных при пересечении в полете: а — средней части плоских кучевых облаков хорошей погоды; б — верхней части мощнокучевых облаков. 1 — температура воздуха; 2 — перегрузки самолета; 3 — скорость полета; 4 — отклонение от заданной высоты. Горизонтальные линии — время нахождения самолета в облаках, вертикальные линии — отметки времени (через 0,5 сек.). Температура увеличивается с уменьшением ординаты (вниз); положительные перегрузки направлены вверх; направление полета слева направо

2. Перегрузки самолета, обусловленные пересечением нисходящих течений, как правило, меньше перегрузок в облаках, но значительно превышают перегрузки, отмечаемые при полете в безоблачном пространстве на уровне облаков. Скорости вертикальных движений на основании полученных перегрузок не определялись. Однако на основании указанного характера перегрузок можно предположить, что скорости восходящих потоков в облаках в общем больше, чем скорости компенсационных нисходящих течений; последние в свою очередь существенно превышают скорости вертикальных движений в безоблачном воздухе.

3. Компенсационные потоки всегда имеют место около верхней части облаков. С удалением вниз от вершин облаков количество наблюдающихся нисходящих течений резко уменьшается. Вертикальная протяженность компенсационных нисходящих течений около мощнокучевых облаков мала по сравнению с мощностью облака. Даже возле облаков мощностью приблизительно 3000 м вертикальная протяженность нисходящих потоков не превышает 700—800 м. Около слабо развитых по вертикали кучевых облаков нисходящие течения могут распространяться вдоль всей толщи облака и даже опускаться несколько ниже его основания. Значительное увеличение площади нисходящих потоков в конце своего пути и относительно весьма быстрое уменьшение превышения температуры в них свидетельствуют о происходящем здесь интенсивном перемешивании нисходящих потоков с окружающей средой.

Относительно быстрое затухание компенсационных течений, особенно около мощнокучевых облаков, по-видимому, объясняется тем, что, становясь теплее окружающего воздуха, они приобретают пловучесть, направленную в сторону, обратную движению. Поэтому скорость опускания компенсационных течений уменьшается, в отличие от конвективных потоков внутри кучевых облаков, которые, наоборот, движутся ускоренно благодаря непрерывному выделению в них скрытой теплоты конденсации во время подъема⁽³⁾. Это подтверждается также тем, что в облаках наблюдаются большие перегрузки, чем в нисходящих течениях.

4. Площадь нисходящих течений около развивающихся облаков в среднем соизмерима с площадью облака. Обычно облака развиваются не как единое целое, а путем роста отдельных своих частей (башен), что подтверждается также частым наблюдением нисходящих течений только с одной стороны облака или около отдельных башен. Поэтому можно считать, что площадь восходящих потоков в облаках меньше площади облака*. Таким образом, скорость опускания воздуха в нисходящих течениях должна быть меньше скорости восходящих движений в облаках, что согласуется с данными акселерометра, и эти течения можно рассматривать как компенсационные.

Эти соображения вместе с приведенными экспериментальными данными позволяют заключить, что компенсационные течения осуществляются в относительно узкой зоне непосредственно около развивающихся облаков со скоростями, существенно большими, чем в окружающем их безоблачном воздухе, а не представляют собой медленного опускания всего воздуха, находящегося в безоблачном пространстве. Наличие таких нисходящих течений, по-видимому, объясняет резкость очертаний верхней части кучевых облаков.

Поступило
10 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Шишкин, Облака, осадки и грозовое электричество, 1954 ² Н. И. Вульфсон, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5 (1956). ³ Н. И. Вульфсон, ДАН, 97, № 1 (1954).

* Этот вывод следует и из данных⁽³⁾, согласно которым линейные размеры восходящих потоков составляют приблизительно 70—90% размера облака.

А. П. НИКОЛЬСКИЙ

К ВОПРОСУ О ГЕОГРАФИЧЕСКОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ В ВЫСОКИХ ШИРОТАХ АНОМАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОВОЛН В ИОНОСФЕРЕ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 23 I 1956)

Известно, что интенсивные ионосферные возмущения в высоких широтах характеризуются рядом явлений, в частности тем, что при вертикальном зондировании наблюдается полное отсутствие отражений от ионосферных слоев на всех частотах коротковолнового диапазона (аномально высокое поглощение — radio blackouts).

Аномально высокое поглощение (будем его далее называть просто поглощение) наблюдается в области высоких широт. Наибольшее число случаев поглощения приходится примерно на зону максимальной интенсивности и повторяемости магнитных возмущений и полярных сияний, расположенную на геомагнитных широтах $\Phi = 65\text{--}68^\circ$.

Возникновение поглощений рассматриваемого типа связано в значительной части случаев с одновременным появлением магнитных возмущений. Это дало основание предполагать, что причиной этих поглощений является проникновение солнечных корпускул в верхние слои земной атмосферы. Закономерности географического распределения поглощений и изменения вероятности их появления с течением времени (суточный ход, сезонный ход и т. д.) до самого последнего времени были исследованы недостаточно, и остается еще много вопросов, выяснение которых необходимо как для решения научных проблем, так и для практики радиосвязи.

Одним из мало исследованных вопросов является зависимость времени наступления максимума в суточном ходе вероятности появления поглощений от географического положения. Из наблюдений известно, что поглощения рассматриваемого типа чаще всего приходятся на первую половину суток. Однако охарактеризовать это более подробно до сих пор не представлялось возможным из-за отсутствия систематизированных данных по широтой сети ионосферных станций.

Мик ⁽¹⁾ исследовал поглощение по данным 17 ионосферных станций. Однако его выводы, основанные на анализе только 9 больших ионосферных возмущений, нуждаются в дополнительном подтверждении. Аги ⁽²⁾ и Кокс и Дэвис ⁽³⁾ опубликовали результаты исследования поглощений по наблюдениям 19 ионосферных станций, большинство которых действовало в период с 1949 по 1953 гг. Данные о расположении этих станций приведены в табл. 1; в этой же таблице помещены данные по некоторым другим станциям.

В статьях ^(2,3) имеются сведения о суточном ходе числа случаев поглощения и о времени наиболее частого их появления. Авторы за время максимальной повторяемости поглощений принимали момент, соответствующий фазе максимума первой гармоники ряда Фурье. По нашему мнению, учитывая нерегулярный характер этого явления, более правильно брать время, соответствующее непосредственному максимуму на кривой суточного распределения вероятности поглощений, что и было нами сделано. В табл. 1 приведены эти моменты, отнесенные к местному времени, снятые с кривых из статьи ⁽²⁾ с точностью до $\pm 0,5$ часа, и те же моменты, отнесенные к сред-

нему гринвичскому времени. Разность между моментами, отнесенными к среднему гринвичскому времени, и моментами, соответствующими максимуму первой гармоники ряда Фурье, для некоторых станций достигает 4 часов.

Рассмотрение данных (табл. 1) показывает, что для тех ионосферных станций, по которым имеются сведения о магнитной активности, время

Таблица 1

№№ п.п.	Станции	φ	λ	Время максимума, час			Разность
				снятое с кривых (°)	средн. гринвич.	снятое со спиралей рис. 1, средн. гринвич.	
1	Кируна	67°8 с.ш.	20°5 в. д.	6,0	5,0	2,0	+3,0
2	Тромсё	69,7	19,0	7,0	6,0	3,0	+3,0
3	Осло	60,0	11,0	очень мало случаев			
4	Рейкьявик	64,1	21,8 з. д.	3,0	4,5	6,0	-1,5
5	Нарсарсуак	61,2	45,4	6,0	9,0	9,0	0,0
6	Сен Джонс	47,6	52,7	4,0	7,5	7,0	+0,5
7	Форт Чнмо	58,1	68,3	6,0	10,5	11,0	-0,5
8	Клайд Ривер	70,5	68,6	10,0	14,5	14,5	0,0
9	Оттава	45,4	75,7	4,0	9,0	9,0	0,0
10	Черчилл	58,8	94,2	9,0	15,0	14,5	+0,5
11	Резолут Бэй	74,7	94,9	13,5	19,5	19,0	+0,5
12	Бакер Лэйк	64,3	96,0	10,5	17,0	15,5	+1,5
13	Виннипег	49,9	97,4	6,5	13,0	14,0	-1,0
14	Портаж	49,9	98,3	нет данных			
15	Принс Руперт	54,3	130,3	6,5	15,0	15,5	+0,5
16	Колледж	64,9	147,8	8,0	18,0	17,0	+1,0
17	Анкораж	61,2	149,9	6,0	16,0	16,5	-0,5
18	Пойнт Барроу	71,3	156,8	10,5	21,0	18,0	+3,0
19	Адак	51,9	176,6	очень мало случаев			
20	Вашингтон	39,0	77,5	4,0	9,0	9,0	0,0
21	Шпицберген	78,0	15,0 в. д.	7,0	6,0	6,0	0,0
22	Бухта Тихая	80,3	52,8	7,5	4,5	4,0	+0,5

максимума вероятности поглощений, приходящихся на первую половину суток, хорошо совпадает со временем наступления максимума утренних магнитных возмущений.

На основе анализа наблюдений 28 высокоширотных магнитных станций, включая и данные наблюдений по Центральной Арктике, нами было показано (4,6), что изолинии одновременного (по мировому времени) появления максимума утренних магнитных возмущений представляют собой систему спиралей, выходящих из полюса однородного намагничивания Земли.

Поскольку было замечено, что максимальная вероятность появления поглощений в их суточном распределении на некоторых станциях совпадает с максимумом утренних магнитных возмущений, то для всех станций, перечисленных в табл. 1, были сняты со спиралей (рис. 1 (6)) моменты максимума по мировому времени с точностью до $\pm 0,5$ часа (см. табл. 1). Следует отметить, что спирали рис. 1 (6) на основе имевшихся в нашем распоряжении магнитных данных были проведены в западном полушарии только до $\varphi = 60^\circ$. Поэтому для того чтобы получить момент максимума для таких станций, как Виннипег, Оттава и др., спирали были экстраполированы до широты $\varphi = 40^\circ$. Время

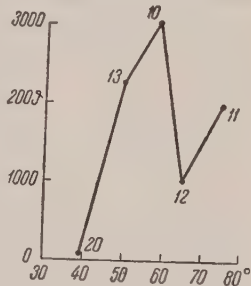


Рис. 1. Зависимость появления аномального поглощения от географической широты по (3). Номера при точках соответствуют станциям по табл. 1

максимальной вероятности поглощений, полученное с экспериментальных кривых, практически совпадает со временем, снятым со спиралей.

Рассмотрение разностей показывает, что для 16 станций эта разность составляет примерно $\pm 0,5$ часа, т. е. равна точности снятия моментов с кривых. Только для станций, расположенных в зоне максимума магнитных возмущений (Кируна, Тромсё и Барроу), эта разность достигает больших значений, до 2—3 час. При этом следует учесть, что точность проведения спиралей на рис. 1 из работы (6) наименьшая именно в этой области, так как интенсивность утреннего максимума магнитных возмущений на этих широтах очень мала и время его наступления определить трудно.

По поводу результатов этого рассмотрения необходимо, однако, заметить следующее. Абсолютный максимум в частоте появления поглощений приходится примерно на зону максимума магнитных возмущений и полярных сияний, в которой наибольшего развития достигают ночные магнитные возмущения, тогда как время наи-

более частого появления поглощений для станций, расположенных в этой зоне (Черчилл), лучше согласуется с утренними магнитными возмущениями. Для станций, расположенных в зоне полярных сияний, максимум в числе поглощений не совпадает с ночным максимумом магнитных возмущений, а появляется на 3—6 час. позже. Все эти вопросы подлежат дальнейшему исследованию и обсуждению.

Из анализа суточного хода магнитной активности в высоких широтах нами (4) было высказано предположение, что в околополюсной области, к северу от $\Phi \sim 75^\circ$, должна быть расположена вторая зона повышенной

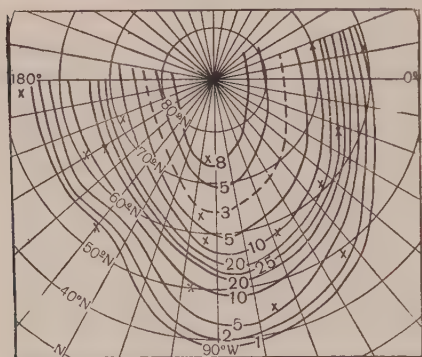


Рис. 2. Географическое распределение одинаковой повторяемости аномального поглощения для сезона лета по (2)

интенсивности и повторяемости магнитных возмущений; форма и расположение предполагаемой второй зоны показаны на рис. 1. Результаты наблюдений поглощений, приведенные в (2, 3), хорошо подтверждают это предположение. Так например, из рис. 1 видно, что наибольшее число поглощений наблюдается на ст. Черчилл, которая расположена на хорошо известной первой, более южной зоне максимальной интенсивности и повторяемости магнитных возмущений и полярных сияний. Затем, далее к северу, идет сильное уменьшение числа поглощений до ст. Бакер Лэйк, после чего снова наблюдается большой подъем к ст. Резолют Бэй. Сопоставление этих данных с рис. 1 (6) показывает, что ст. Резолют Бэй действительно расположена как раз на предполагаемой нами второй зоне, тогда как ст. Бакер Лэйк находится между первой и второй зонами.

Таким образом, распределение появления поглощений на четырех высокоширотных станциях, расположенных на одном меридиане, не противоречит предположению о существовании в околополюсной области Арктики второй зоны повышенной интенсивности и повторяемости магнитных возмущений, а скорее подтверждает его.

Предположение о возможности существования второй зоны подтверждается также данными, приведенными в работе (2). Эти данные (см. рис. 2 и 3) представлены в виде изолиний одинаковой повторяемости поглощений и равных суточных амплитуд ее изменяемости. Точки на этих рисунках соответствуют, станциям, перечисленным в табл. 1 (№№ 1—19).

Рассмотрение этих рисунков отчетливо показывает, что в секторе долгот 90—100° з. д. как общее число случаев поглощений, так и суточная амплитуда повторяемости их появления к северу от первой, более южной зоны уменьшается. Однако это уменьшение продолжается

только до широты $\varphi = 65^\circ$, после чего обе характеристики явления поглощений снова заметно увеличиваются. Что происходит далее к северу, еще ближе к полюсу, сказать не представляется возможным. Следует заметить, что такая широтная зависимость в изменениях общего числа случаев появления поглощений и амплитуды их суточного хода наиболее отчетливо наблюдается летом. Если учесть, что магнитные возмущения в приполюсной области Арктики достигают наибольшей интенсивности также летом, то связь между явлениями утренних магнитных возмущений и утренних поглощений в ионосфере становится еще более вероятной.

Рассмотрение рис. 2 и 3 показывает, что данные о географическом распределении поглощений и суточных изменениях вероятности их появления хорошо подтверждают предположение о существовании в околополюсной области Арктики второй зоны повышенной интенсивности и повторяемости магнитных возмущений и что положение и форма этой зоны в первом приближении показаны правильно. Теперь есть основание предполагать, что она является второй зоной также и для ионосферных возмущений, точнее, для аномально высокого поглощения.

Здесь же следует указать, что Альфвен в последней своей работе ⁽⁵⁾ показывает возможность существования второй, внутренней зоны, исходя из теоретических соображений.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что закономерности утренних магнитных возмущений и аномально высоких поглощений радиоволн в ионосфере, характерных для высоких широт, в части, касающейся их географического распределения, являются в ряде отношений одними и теми же. Это дает основание предполагать, что корпускулы, ответственные за возникновение утренних магнитных возмущений, являются, вероятно, одновременно причиной возникновения значительной части случаев аномально высокого поглощения радиоволн в ионосфере. На основании анализа результатов исследования утренних магнитных возмущений нами ⁽⁶⁾ были приведены доказательства, говорящие о правильности некоторых из положений теории магнитных возмущений и полярных сияний Биркеланда — Штёрмера. Результаты настоящей работы также подтверждают это.

Арктический научно-исследовательский институт
Главсевморпути

Поступило
1 VIII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Mee k, J. Geophys. Res., 57, № 2 (1952). ² V. A g y, J. Geophys. Res., 59, № 4 (1954). ³ J. Cox, K. Davies, Canad. J. of Physics, 32, № 12 (1954). ⁴ Изв. АН СССР, сер. географ., № 5, 15 (1954). ⁵ H. A l f v e n, Tellus, 7, № 1 (1955). ⁶ А. П. Никольский, ДАН, 109, № 5 (1956).

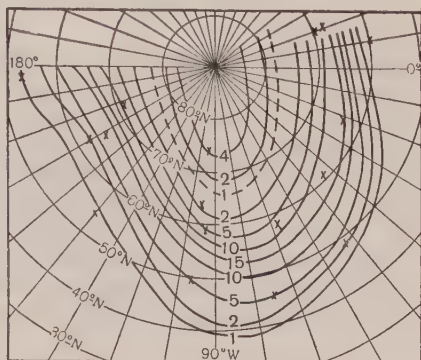


Рис. 3. Географическое распределение одинаковых суточных амплитуд изменения повторяемости аномального поглощения по ⁽²⁾

С. Д. ВОЛКОВ

К ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 XI 1956)

1. Испытания гипса при плоском напряженном состоянии свидетельствуют о лучшей сходимости с данными опыта при хрупком разрушении I гипотезы прочности по сравнению с II гипотезой прочности ^(1,2). Ниже рассматривается статистическое условие прочности ⁽³⁾ как естественное обобщение I гипотезы, дающее при сравнимых условиях лучшую сходимость с опытом, чем классические гипотезы прочности.

2. Плотность распределения микроскопических нормальных напряжений на грани макроскопически элементарного объема W , перпендикулярной оси x , которая совпадает с главным направлением 1 действия максимального макроскопического напряжения σ_1 ,

$$f(\sigma_x) = \frac{1}{V\sqrt{2\pi}\omega_x} \exp \left[-\frac{(\sigma_x - \sigma_1)^2}{2\omega_x^2} \right].$$

Здесь σ_x — микроскопическое нормальное напряжение на грани микроскопически элементарного объема V , перпендикулярной оси x (рис. 1), ω_x — стандартное отклонение микроскопического напряжения σ_x от среднего значения σ_1 ; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, (\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3)$ — главные макроскопические (средние) напряжения.

Обозначим через S_n сопротивление материалов микроскопическому разрушению в объеме V . Будем считать, что при $\sigma_x \geq S_n$ ($S_n \geq 0$) объем V разрушается: появляется микроскопическая трещина. Относительное число микроскопических трещин

$$q = \int_{S_n}^{\infty} f(\sigma_x) d\sigma_x = \frac{1}{2} - \frac{1}{V\pi} \int_0^y e^{-t^2} dt, \quad (1)$$

где

$$y = \frac{S_n \mp \sigma_1}{c\sigma_1 \sqrt{f(\alpha, \beta)}} \quad (\sigma_1 \neq 0),$$

$$y = \frac{S_n}{c\sigma_3 \sqrt{\varphi(\gamma)}} \quad (\sigma_1 = 0), \quad (2)$$

$$f(\alpha, \beta) = 1 + \alpha^2 + \beta^2 - 2\gamma(\alpha + \alpha\beta + \beta), \quad \varphi(\gamma) = 1 - 2\gamma + \gamma^2;$$

$$\alpha = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}, \quad \beta = \frac{\sigma_3}{\sigma_1}, \quad \gamma = \frac{\sigma_2}{\sigma_3},$$

c — постоянная материала. Относительное число микротрещин, вызывающее макроскопическое разрушение материала, можно назвать «критическим» и обозначить через q_k . Если положить $q_k = 1/2$, то из (1) получим $y = 0$, и тогда из (2) найдем

$$\sigma_1 = S_n. \quad (3)$$

Условие постоянства критического значения относительного числа микротрещин не вызывает непосредственных возражений. Но равенство $q_k = 1/2$ не выдерживает критики. Трудно объяснить, почему к моменту макроскопического разрушения тела должна быть разрушена именно половина всех объемов V . Кроме того, если обозначить макроскопическое напряжение, соответствующее моменту макроскопического разрушения, через R_σ , то $R_\sigma = |\sigma_1|$ при $\sigma_1 \neq 0$ и $R_\sigma = |\sigma_3|$ при $\sigma_1 = 0$, так что, согласно (3),

$$R_\sigma = S_n. \quad (4)$$

Однако это равенство противоречит известному явлению увеличения сопротивления разрушению с уменьшением размеров тела (масштабный эффект). Вследствие последнего $S_n \geq R_p$, где R_p — сопротивление материала макроскопическому разрушению при одноосном растяжении. Но тогда в (3) $y \geq 0$ и, согласно (1), $q_k \leq 1/2$. Последнее условие приводит к семейству предельных поверхностей разрешения, зависящему от двух параметров (3):

$$y_\sigma = \frac{x}{(x-1) V \bar{f}(\alpha, \beta) \pm 1} \quad (\sigma_1 \neq 0), \quad (5)$$

$$y_\sigma = \frac{x}{(x-1) V \varphi(\gamma)} \quad (\sigma_1 = 0),$$

где $x = \frac{S_n}{R_p}$, $y_\sigma = \frac{R_\sigma}{R_p}$. Таким образом, условие прочности (5) является

простейшим естественным обобщением I гипотезы прочности.

3. Применение двух каких-либо гипотез прочности к описанию результатов испытаний гипса (1), например I и IV гипотез, эквивалентно введению семейства предельных поверхностей разрушения, зависящего от двух параметров. Это семейство состоит из двух подсемейств, каждое из которых зависит от одного параметра, и применяется в той части пространства главных напряжений, где оно ближе к опытным данным. Двупараметрическое семейство теоретических кривых, вообще говоря, легче совместить с данными опыта, чем однопараметрическое.

На рис. 2 приведены в относительных координатах предельные кривые разрушения на плоскости главных напряжений. Относительное сопротивление разрушению определено как частное от деления сопротивления макроскопическому разрушению при сложном напряженном состоянии к той же величине при одноосном растяжении. По оси ординат отложены осевые относительные нормальные напряжения, по оси абсцисс — тангенциальные. Цифрами I, II и IV обозначены предельные линии разрушения, вычисленные соответственно по I, II и IV гипотезам. В этих координатах:

$$y_\sigma = 1; \quad (I)$$

$$y_\sigma = \frac{1}{1 - \nu(\alpha + \beta)} \quad (\sigma_1 \neq 0), \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \quad (II)$$

$$y_\sigma = \frac{y_c}{1 + \gamma} \quad (\sigma_1 = 0); \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$$

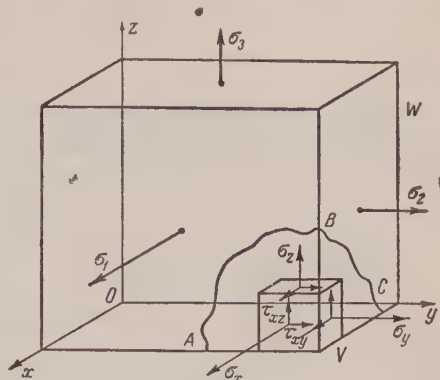


Рис. 1. Схематическое изображение объемов W и V . Объем W мал по сравнению с объемом Ω всего тела, но велик по сравнению с размерами зерна поликристалла; ABC — одна из границ зерен; объем V мал по сравнению с размерами зерна, но велик по сравнению с межатомными или межмолекулярными расстояниями

$$\left. \begin{aligned} y_{\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2 - (\alpha + \alpha\beta + \beta)}} \quad (\sigma_1 \neq 0), \\ y_{\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma + \gamma^2}} \quad (\sigma_1 = 0); \\ y_{\sigma} &= y_c \text{ при } \sigma_1 = \sigma_2 = 0; \quad \sigma_3 = -R_c. \end{aligned} \right\} \quad (IV)$$

При вычислении предельной линии IV постоянная материала определена из одноосного сжатия. Предельная линия C_1 определена по формулам (5)

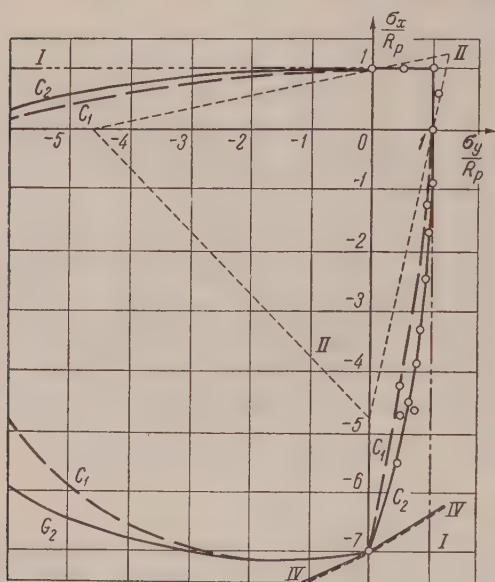


Рис. 2. Предельные линии разрушения для гипса. Кружки — опытные данные для гипса; I, II, IV — классические гипотезы прочности; C_1 , C_2 — статистическая теория прочности

при следующих значениях постоянных: $R_p = 0,430 \text{ кГ/мм}^2$, $\alpha = 1,17$. Сравнивая линию C_1 с I, II и IV, можно заметить, что при равном числе параметров C_1 лучше соответствует опыту, чем I и IV, вместе взятые. Не улучшает положения и II гипотеза прочности.

Для улучшения сходимости теоретических предельных линий разрушения с опытом предложено увеличить число параметров путем применения обобщенной IV гипотезы совместно с I (4). Улучшить сходимость можно также и в рамках статистической теории. Условие прочности (5) получено для «естественного» исходного состояния материала. Между тем по данным некоторых опытов (4) можно предполагать существование начальных микроскопических напряжений в поликристаллах. Отказываясь от гипотезы о «естественном» исходном состоянии материала из условия $q_k = \text{const} \leq \frac{1}{2}$

получим семейство предельных поверхностей разрушения, зависящее от трех параметров:

$$\begin{aligned} (\kappa \mp y_{\sigma})^2 &= B_1 + B_2 y_{\sigma}^2 f(\alpha, \beta) \quad (\sigma_1 \neq 0), \\ \kappa^2 &= B_1 + B_2 y_{\sigma}^2 \cdot \varphi(\gamma) \quad (\sigma_1 = 0), \end{aligned} \quad (6)$$

где постоянные κ , B_1 и B_2 связаны соотношением, получающимся в результате применения (6) к одноосному растяжению ($y_{\sigma} = 1$, $\alpha = \beta = 0$):

$$\kappa = \sqrt{B_1 + B_2} + 1.$$

Для определения постоянных используем экспериментальные данные при одноосном растяжении, одноосном сжатии и при $\beta = -7$. Результаты вычисления по формулам (6) при значениях постоянных $\gamma = 0,216$, $B_1 = 23$, $B_2 = 0,222 \text{ мм}^2/\text{кГ}$, $R_p = 0,430 \text{ кГ/мм}^2$ представлены на рис. 2 кривой C_2 .

Значения параметров кривой C_2 можно использовать для определения стандартного отклонения начальных микроскопических напряжений от среднего. Среднее значение начальных микроскопических напряжений равно нулю, поскольку отсутствуют начальные напряжения I рода. К сожалению, в нашем распоряжении нет данных о модуле нормальной упругости гипса. Если допустить, что $E = 2,5 \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2$ (бетон), то для стандартного отклонения получим

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{\theta_0}{2}} \approx 0,0253 \text{ кг / мм}^2,$$

причем

$$\theta_0 = \frac{B_1 R_p^2}{6B_2 E}.$$

Следовательно, около $1/3$ объемов V имеют микроскопические напряжения в исходном (до приложения внешней нагрузки) состоянии, превышающие 6% от R_p . Можно также утверждать, что объемы V , в которых начальные микронапряжения превышают 18% от R_p , практически отсутствуют.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
21 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Давиденков, А. Н. Ставрогин, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 101 (1954). ² Н. Н. Давиденков, А. Н. Ставрогин, Н. А. Петрова, ДАН, 99, № 1, 73 (1954). ³ С. Д. Волков, ЖТФ, 23, в. 11, 2025, 2038 (1953). ⁴ В. М. Ровинский, Л. М. Рыбакова, ЖТФ, 24, в. 6, 1069 (1954).

Ю. В. ПИГУЗОВ

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В γ - И α -ФАЗАХ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 4 VII 1956)

Исследования внутреннего трения сплавов на железной основе методом крутильного маятника показали (^{1, 6}), что на кривых внутреннего трения в функции температуры обнаруживается ряд пиков в зависимости от термической обработки и фазового состава. При частоте крутильных колебаний образца порядка 1 гц для ферритных сталей можно получить три пика, лежащих соответственно около 40, 200 и 500°. По современным воззрениям

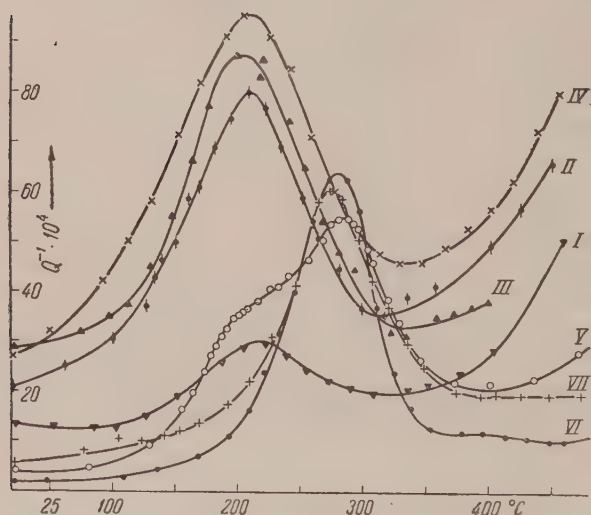


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения стали 105 X 12, закаленной с различных температур: I — 800°, 15 мин.; II — 950°, 15 мин.; III — 1000°, 15 мин.; IV — 1020°, 15 мин.; V — 1130°, 8 мин.; VI — 1160°, 15 мин.; VII — 1200°, 15 мин. Частота измерения около 1,4 гц

два первых пика обусловлены наличием атомов внедрения (углерода, азота или бора) в решетке феррита (^{1, 7}). Пик внутреннего трения при 40° связан с диффузией внедренных атомов в поле напряжений. Механизм второго пика однозначного толкования не получил, но точно установлено, что его происхождение обязано дефектам в кристаллической решетке, обусловленным различными причинами (остаточные напряжения в результате действия внешних сил, закалочные напряжения, фазовый наклеп) (^{4, 6}). Третий, высокотемпературный пик связан с релаксацией напряжения по границам зерен (¹).

В стали аустенитного класса, как впервые показали К. М. Розин и Б. Н. Финкельштейн (⁵), обнаруживается пик внутреннего трения около 300°, обусловленный диффузией внедренных атомов углерода в решетке γ -железа. Представляет интерес исследование стали, в которой можно получить как аустенит, так и феррит и изучение в ней превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ методом внутреннего трения. С этой целью была исследована специально выплавленная сталь 105 X 12 следующего химического состава (в %): C 1,05; Cr 11,90; N 0,012. Из слитков в 30 кг после проковки в прутки и гомогенизирующего отжига в вакууме была получена холодным волочением проволока диаметром 0,7 мм. Измерения* производились на приборе РКФ-МИС, представляющем вакуумный крутильный маятник (^{8, 9}). Образцы проволоочные

* В проведении измерений участвовала Р. Крохина.

$d = 0,7$ мм, $l = 300$ мм. Измерения производились в вакууме порядка 10^{-4} мм рт. ст. при частотах 0,4 и 1,4 гц.

На рис. 1 показана температурная зависимость внутреннего трения образцов, закаленных с различных температур в воду. Время выдержки под закалку во всех случаях, кроме отдельно оговоренных, составляло 15 мин. На кривых температурной зависимости внутреннего трения образцов, закаленных от 800 до 1020° (кривые I, II, III, IV) появляется пик около 210° при частоте около 1,4 гц. Высота пика возрастает с увеличением температуры закалки с $15 \cdot 10^{-4}$ единиц, при закалке с 800° (кривая I) до $70 \cdot 10^{-4}$ при закалке с 1020° (кривая IV). Высота пика $Q_{\text{макс}}^{-1}$ определяется за вычетом внутреннего фона, который мы определяем как минимальный уровень внутреннего трения для данной температуры закалки. Внутренний фон также возрастает с увеличением температуры закалки до 1000° .

Закалка с температур 1160° и выше (кривые VI и VII) вплоть до температур плавления* резко изменяет характер кривых внутреннего трения: пик около 210° полностью исчезает, а около 280° появляется новый пик, высота которого практически не зависит от температуры закалки (для исследованных температур). Величина внутреннего фона значительно ниже, чем у первой серии (кривые I—IV) и возрастает на $2—3 \cdot 10^{-4}$ единицы при закалке с более высоких температур. В противоположность первой серии закалочных температур ($800—1020^{\circ}$), которые дают подъем температурных кривых внутреннего трения после 350° , закалочные температуры с 1160° приводят к возрастанию внутреннего трения только после 500° .

Особо выделяется кривая температурной зависимости внутреннего трения образцов, закаленных с температуры 1130° (кривая V). Она является как бы наложением двух кривых внутреннего трения описанного выше типа и имеет два максимума: один около 210° , а второй около 280° . Внутренний фон в этом случае незначителен и составляет $4—5 \cdot 10^{-4}$ единиц.

Как показали рентгенографические и микроструктурные исследования образцов, закаленных с различных температур, закалка приводит к различным фазовым состояниям.

В табл. 1 приведены параметры решетки и структурно-фазовые составляющие образцов с различных температур.

На основании приведенных данных можно сделать заключение о причинах описанных пиков внутреннего трения и сделать некоторые предположения об их природе.

Пик около 210° обусловлен взаимодействием атомов углерода с дефектами, создаваемыми упругими напряжениями в решетке мартенсита. Чем выше температура закалки (для первой серии закалочных температур), тем выше микронапряжения в решетке. Повышение температуры закалки увеличивает число атомов углерода, переходящих из карбидной фазы в твердый раствор, и тем самым увеличивает рассеяние энергии при периодическом деформировании. Влияние второго фактора — растворения карбидов — на наш взгляд является преобладающим фактором в повышении высоты пика, на что указывает изменение величины внутреннего фона. Известно (¹⁰), что при прочих равных условиях опыта, внутренний фон в напряженном состоянии повышается. По нашим данным, повышение внутреннего фона с возрастанием температуры закалки с 800 до 1020° составляет $10—12 \cdot 10^{-4}$

Таблица 1

Темп. закалки, $^{\circ}\text{C}$	Фазовый состав или структура	Параметр решетки аустенита в KX
1020	мартенсит + карбид	
1130	ауст. + март. + карбид	3,5850
1190	ауст. + карбид	3,5920
1230	ауст. + карбид	3,5990

* Закалка производилась в фарфоровой соломке, запаянной с торцов для предохранения от окисления. При закалке свыше 1200° происходило оплавление образцов, что не влияло на результаты измерения.

единиц, в то время как увеличение высоты пика составляет $55 \cdot 10^{-4}$ единиц. Этот вывод также подтверждается измерениями температурного хода внутреннего

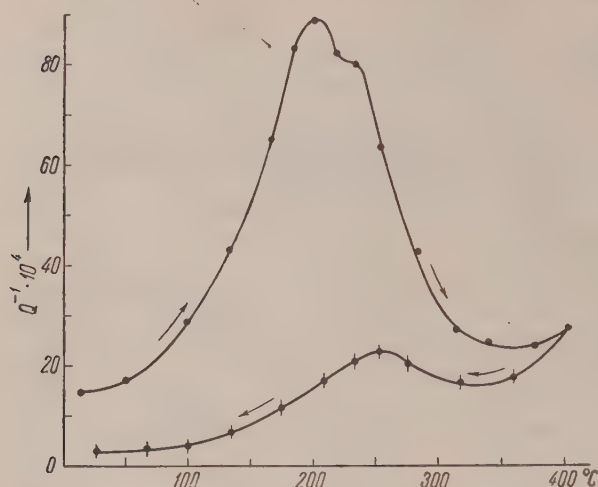


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения стали 105 X 12, закаленной с 975° , 15 мин., снятая при нагреве до 400° и охлаждении. Частота измерения около 1,4 гц

ного трения при нагреве и охлаждении (рис. 2). После закалки с 975° при выдержке под закалку в течение 15 мин. внутренний фон составлял $15 \cdot 10^{-4}$ единиц, а максимальная высота пика $76 \cdot 10^{-4}$ единиц. После нагрева до 400° высота пика снизилась до $20 \cdot 10^{-4}$ единиц, а внутренний фон упал до $3 \cdot 10^{-4}$ единиц. Наблюдается также смещение пика после отпуска в сторону высоких температур с 200 до 246° .

Причина смещения пика не ясна, но имеются основания предполагать, что образование при отпуске карбидной

фазы и снятие упругих напряжений ведет к увеличению сил связи и затруднению диффузионных процессов внутри решетки.

Измерения внутреннего трения, проведенные при двух частотах с целью определения энергии активации показали, что во всех случаях высота пика внутреннего трения при большей частоте (ω_2) ниже, чем при меньшей (ω_1) (рис. 3).

На рис. 3 приведены в качестве примера кривые температурной зависимости внутреннего трения образца, закаленного с 1000° (5 мин.), при двух различных частотах, отношение которых равно 3,2. Эффект различия в высоте пиков требует более детального изучения и показывает, что рассматриваемый релаксационный процесс нельзя описать одним временем релаксации. Детальное изучение поведения этого пика нами продолжается.

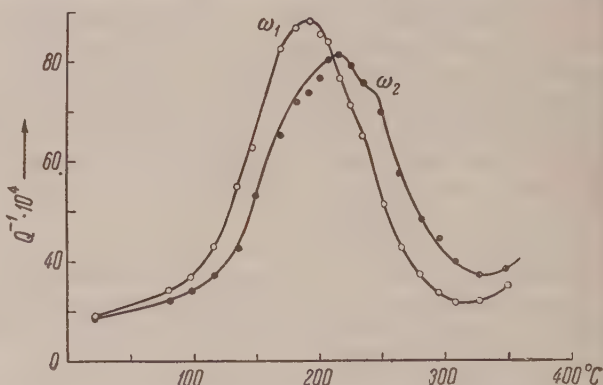


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения стали 105 X 12, закаленной с 1000° , 5 мин., снятая при частотах: $\omega_1 = 0,4$ гц и $\omega_2 = 1,4$ гц

Анализ пика при 280° показывает, что он обусловлен диффузией внедренных углеродных атомов в γ -железе и имеет одно время релаксации. Положение и высота этого пика не изменяется при ступенчатом отпуске до температур 500° и выдержке по 1 часу через каждые 100° . Отпуск при температуре 600° 1 час приводит к полному исчезновению этого пика (рис. 4, кривая II). Рентгенографические исследования показывают, что после ступенчатых отпусков до 600° (через 100° по 1 часу) аустенит полностью исчезает и остается только феррит.

Измерения, проведенные при двух частотах, позволили определить энергию активации процесса диффузии углерода в легированном аустените. На рис. 4 (кривая I) приведены типичные кривые внутреннего трения образцов, закаленных с 1190°, снятые при двух частотах ω_1 и ω_2 , отношение которых $\omega_1/\omega_2 = 3,24$. Вычисление энергии активации H производится по известной формуле

$$H = \frac{2,3R \lg \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; ω_1 и ω_2 — частоты крутильных колебаний образца; T_2 и T_1 — абсолютные температуры пиков внутреннего трения при соответствующих частотах. Вычисление энергии активации по формуле (1) дает $H = 40000 \pm \pm 2000$ кал/г-ат. Из литературы (¹¹) известно, что величина энергии активации диффузии углерода в аустените, легированном хромом, выше чем в отсутствие хрома. Так, например, легирование хромом аустенита повышает энергию активации диффузии с 31350 кал/г-ат (при 0% Cr и 0,4% C) до 36100 кал/г-ат (при 7% Cr и 0,4% C). Значения H , полученные в наших опытах для аустенита, легированного 11,9% Cr и содержащего 1,05% C, физически разумны, если учесть, что увеличение концентрации углерода в аустените должно приводить к увеличению диффузионной подвижности.

Считаю приятным долгом выразить благодарность проф. Б. Н. Финкельштейну за интерес, проявленный к работе.

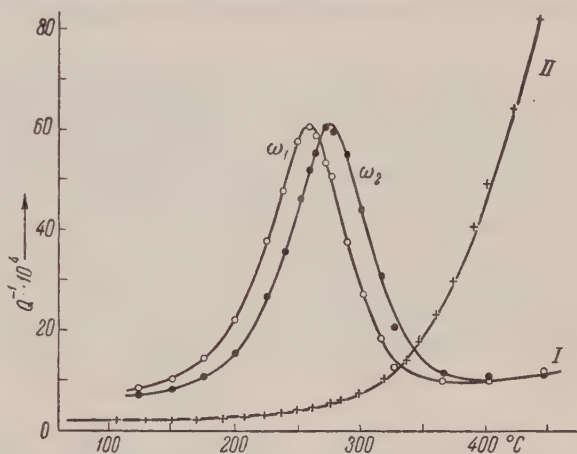


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения стали 105 X 12; I — закалка 1200°, 15 мин., $\omega_1/\omega_2 = 3,24$; II — закалка 1200°, 15 мин. с последующими ступенчатыми отпусками через 100° с выдержкой 1 час до 600°. Частота измерения около 1,4 гц

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
22 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ting-Sui Kê, Met. Techn., 15, № 4 (1948). ² C. Wert, Acta Metall., 2 (1954). ³ I. Snoek, Physica, 8, 711 (1941). ⁴ Ю. В. Пигузов, Диссертация, М., 1955. ⁵ К. М. Розин, Б. Н. Финкельштейн, ДАН, 91, 811 (1953). ⁶ W. Köster, L. Bangert, R. Henz, Arch. Eisenhütt., 11/12, 569 (1954). ⁷ М. В. Приданцев, О. Н. Мещеринова, Ю. В. Пигузов, ДАН, 111, № 1, 98 (1956). ⁸ В. С. Постников, Ю. В. Пигузов, Приборы и стэнды, ПС-55-448, Инст. техн.-экон. инф. АН СССР 1955, стр. 6. ⁹ Ю. В. Пигузов, Приборы и стэнды, С-56-56, Инст. техн.-экон. инф. АН СССР, 1956. ¹⁰ W. Köster, E. Stolte, Zs. Metallk., 45, № 6, 35, 6 (1954). ¹¹ М. Е. Блантер, ЖТФ, 18, 529 (1948).

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

О НОРМИРОВКЕ КРИВОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ В МЕТОДЕ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 XI 1956)

Как известно, обращение кривой интенсивности $I(s)$ рассеяния рентгеновых лучей или электронов газами, аморфными и жидкими телами с помощью интеграла Фурье дает функцию радиального распределения в исследуемом объекте (см., например, (1)). Нормировка $I(s)$ позволяет рассматривать не только положения, но и веса пиков функции радиального распределения, т. е. в конечном итоге находить число ближайших соседей того или иного атома.

Вследствие больших трудностей измерения абсолютной интенсивности, нормировку $I(s)$ на рассеяние некоторой группой из n атомов производят, пользуясь затуханием осцилляции $I(s)$ при больших s , когда

$$I_n(s) \approx \sum_{i=1}^n f_i^2(s). \quad (1)$$

Здесь $f_i(s)$ — атомный фактор рассеяния. Использование (1) основано на том, что для больших s эффекты интерференции при рассеянии скоплением атомов невелики, и в некотором приближении можно полагать, что объект рассеивает как совокупность тех же, но находящихся на большом расстоянии изолированных атомов («газовое рассеяние»).

Нормировка согласно условию (1) имеет следующие недостатки: а) пренебрежение имеющими все же место эффектами осцилляции $I(s)$ при больших s , что может дать некоторую абсолютную ошибку, и б) малость значений $I(s)$ при больших s , что увеличивает относительную ошибку нормировки.

Для нормировки возможен путь использования кривой $I(s)$ в целом. Если распределение рассеивающей материи в объекте есть $\rho(\mathbf{r})^*$, то интенсивность определяется с помощью интеграла Фурье как квадрат модуля амплитуды:

$$I(s) = |f(s)|^2 = \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{s}\mathbf{r})} d\mathbf{r} \right|^2. \quad (2)$$

Функции $f(s)$ и $\rho(\mathbf{r})$ связаны условием полноты для интеграла Фурье:

$$\int |\rho(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \frac{1}{8\pi^3} \int |f(s)|^2 d\mathbf{s}, \quad (3)$$

где интеграл слева берется по всему объему объекта, а справа — по всему объему обратного пространства.

* Проводимое рассмотрение является общим для всех трех диффракционных методов: рентгенографии, электронографии и нейтронографии. Соответственно, под $\rho(\mathbf{r})$ в этих трех случаях следует понимать электронную плотность, электростатический потенциал и ядерную рассеивающую способность объекта в целом, под $\rho_i(\mathbf{r})$ — отдельного атома, под $f_i(s)$ — соответствующий атомный фактор рассеяния.

Условие (3) справедливо для объекта в целом, а также для каждого из входящих в него атомов:

$$4\pi \int_0^{\infty} \rho_i(r) r^2 dr = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} f_i^2(s) s^2 ds = G_i. \quad (4)$$

Это выражение записано уже не в декартовых, а в сферических координатах. Поскольку объект представляет собой совокупность атомов, то, учитывая также, что $\rho(r)$ всюду действительно и положительно и принимает большие значения только в атомах, вместо левой части (3) можно написать

$$\int |\rho(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \sum_i \int \rho_i^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5)$$

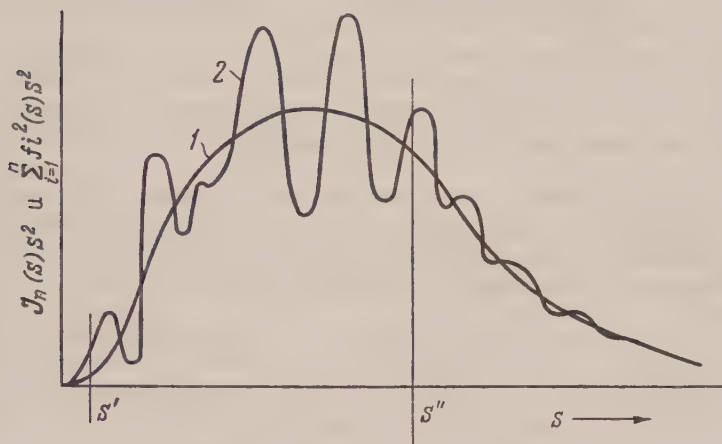


Рис. 1 Осцилляции кривой $I_n(s)s^2$ (2) вокруг кривой $\sum_{i=1}^n f_i^2(s)s^2$ (1)

Используя теперь (4) и выражая (2) также в сферических координатах (для рассматриваемого класса объектов $I(s)$ сферически симметрично за счет статистического усреднения), получим

$$\int_0^{\infty} I_n(s) s^2 ds = \sum_{i=1}^n \int_0^{\infty} f_i^2(s) s^2 ds = 2\pi^2 \sum_{i=1}^n G_i. \quad (6)$$

Это и является условием нормировки, поскольку сумма справа может быть рассчитана. Физический смысл выражения (6) состоит в том, что интерференция, имеющая место при некотором взаимном расположении атомов, не может изменить суммарной интенсивности рассеяния этими атомами, а дает лишь перераспределение интенсивности (речь идет, разумеется, о когерентном рассеянии; далее будет учтено и некогерентное рассеяние). Зна-

чит, кривая $I_n(s)s^2$ осциллирует вокруг кривой $\sum_{i=1}^n f_i^2(s)s^2$, площади под обеими кривыми равны, а также равны ограниченные ими площади сверху и снизу кривой $\sum_{i=1}^n f_i^2(s)s^2$ (рис. 1)*. Из (6) также следует, что в среднем на достаточно широком интервале (s_1, s_2)

$$\overline{I_n(s)s^2} = \overline{\sum_{i=1}^n f_i^2(s)s^2} \quad (7)$$

* Характерный множитель s^2 присутствует всюду ввиду того, что при суммировании значений интенсивности по всему обратному пространству элементом объема с постоянным значением $I(s)$ внутри него является шаровой слой объемом $4\pi s^2 ds$.

или, менее строго, что

$$I(s) \approx \sum_{i=1}^n f_i^2(s). \quad (8)$$

При больших s , когда мала осцилляция $I(s)$, это дает (1). Статистические соотношения типа (8) известны в структурном анализе кристаллов ⁽²⁾; аналогичное (6) выражение в случае кристаллов содержит слева сумму квадратов структурных факторов ⁽³⁾. Мы же рассматриваем случай непрерывного распределения интенсивности. Если объект состоит из кристаллической и аморфной фаз, его суммарная интенсивность также определяется общим выражением (6).

Практически (6) можно применять не в идеальных пределах $s = 0$ и $s = \infty$, а при некотором малом $s' \approx 0$ и предельном s'' (рис. 1). Для этого нужно найти в тех же пределах (численным или графическим интегрированием) по теоретическим кривым правую часть (6), найти тем же путем по опытным (ненормированным) значениям $I(s)$ величину левой части (6) и приравнять ее вычисленной величине правой части, получив, таким образом, $I_n(s)$.

Естественной является нормировка на n атомов (одного или нескольких сортов), входящих в молекулу или химическую формулу данного вещества. Тогда построенная по $I_n(s)$ функция радиального распределения будет наложением распределений всех атомов объекта вокруг каждого из выбранных n атомов.

При исследовании аморфных и жидких тел, а также газов редко принимают во внимание тепловое движение атомов. Если это сделать, атомный фактор $f_i(s)$ в (6) нужно заменить на атомно-температурный фактор $f_{iT} = f_i f_T$, где значение температурного множителя $f_T = \exp[-B(\sin \theta/\lambda)^2]$ определяется выбором параметра теплового движения B .

Входящие в (6) величины G_i (4) постоянны для каждого сорта атомов. Ранее было показано, что в рентгенографии ⁽³⁾ и электронографии ⁽⁴⁾ существует зависимость вида

$$G_i = kZ_i^\alpha q, \quad (9)$$

где k и α — числовые параметры, зависящие от величины B ; Z — атомный номер, а множителем q учитывается обрыв.

Таким образом, если принять во внимание тепловое движение и воспользоваться данными по k , α и q ^(3, 4), нормировку (6) можно проводить, не вычисляя интегралов (4). Если тепловое движение не учитывается, интегралы (4) сходятся плохо и строгие выражения (4), (6) заменяются интегрированием в конечных пределах s' и s'' (см. рис. 1).

Уравнение (6) было написано без учета некогерентного рассеяния I_H . С учетом его:

$$\int_0^\infty (I_K + I_H)_n s^2 ds = 2\pi^2 \sum_{i=1}^n G_i + \sum_{i=1}^n \int_0^\infty I_{Hi}(s) s^2 ds, \quad (10)$$

где I_{Hi} — вычисляемое известным образом некогерентное рассеяние атомом i (см., например, ^(1, 5)). Таким образом можно и в этом случае нормировать интенсивность, а затем выделить из нее долю когерентного рассеяния (6). Заметим, что в электронографических исследованиях I_H невелико, и часто им можно пренебречь.

При построении функции радиального распределения $u(r)$ в интеграл Фурье подставляют не непосредственно $I_n(s)$, а функцию

$$i(s) = \left[I_n(s) - \sum_{i=1}^n f_i^2(s) \right] / f_{ед}^2(s), \quad (11)$$

так что

$$4\pi r^2 u(r) = 4\pi r^2 u_0 + \frac{2r^2}{\pi} \int_0^\infty i(s) s^2 \frac{\sin sr}{sr} ds. \quad (12)$$

Вычитание $\sum f_i^2(s)$ в (11) дает удаление тривиального нулевого пика функции $u(r)$ при $r = 0$. Легко видеть, что нормировка (6) автоматически обеспечивает равенство $u(r) = 0$. Деление на выбранную определенным образом единичную $f_{\text{ед}}^2(s)$ кривую приводит, как известно, к «обострению» пиков $u(r)$. В случае достаточно резкой осцилляции $I(s)$ представляется не безнадёжным определение вида кривой $f_{\text{ед}}^2(s) \sim \sum_{i=1}^n f_i^2(s)$ из опыта на основе условий (6) и (7) (см. рис. 1), без привлечения теоретических данных.

Предлагаемый метод нормировки был использован и дал положительные результаты при электронографическом исследовании аморфной серпентинитовой серы.

Остановимся в заключение еще на одном свойстве нормированных величин $I_n(s)s^2$, которое может оказаться полезным при анализе структуры молекул в парах и газах, когда производится сопоставление вычисленных и экспериментальных значений интенсивности. Для любой правильной или ошибочной модели А, В, ... и т. д. вычисленные значения интенсивности подчиняются условию (6):

$$\int I_{n_A}(s) s^2 ds = \int I_{n_B}(s) s^2 ds = \dots = \int I_{n_{\text{экс}}}(s) s^2 ds = 2\pi^2 \sum_{i=1}^n G_i, \quad (13)$$

т. е. суммарная интенсивность не зависит от расположения атомов. Но критерием правильности решения может служить выражение

$$\int (I_{n_{\text{экс}}} - I_{n_{\text{выч}}}) s^2 ds, \quad (14)$$

минимум которого будет соответствовать наилучшей модели. Идеальный случай равенства (14) нулю практически недостижим из-за ошибок эксперимента (в нахождении $I_{\text{экс}}$) и несовершенства теории (в вычислении $I_{\text{выч}}$). Деление (14) на (13) даст коэффициент, который может характеризовать качество исследования; в какой-то мере этот коэффициент напоминает так называемый фактор достоверности в структурном анализе кристаллов.

Поступило
15 XI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей, ИЛ, 1950, гл. IX. ² А. J. G. Wilson, Acta Crystallogr., 2, 318 (1949). ³ Б. К. Вайнштейн, ДАН, 93, 821 (1953); ЖЭТФ, 27, 44 (1954). ⁴ Б. К. Вайнштейн, Кристаллография, 1, 495 (1956). ⁵ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1949, гл. XI.

И. А. АРБУЗОВА, В. Н. ЕФРЕМОВА и И. К. УЛЕЗЛО

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 31 VIII 1956)

Особенностью реакций полимеризации является большой эффект окружающей среды на скорость обрыва цепи полимера.

Различные факторы, задерживающие реакцию обрыва, увеличивают как скорость полимеризации, так и длину полимерных цепей. С этой точки зрения, на процесс полимеризации должно оказывать влияние большое изменение в вязкости мономера, которое происходит при полимеризации в массе. В первый период большинство реакций полимеризации протекает с постоянной скоростью. Если, однако, образуются полимеры с высоким молекулярным весом и вязкость системы быстро возрастает, скорость реакции также начинает возрастать. Одновременно с увеличением скорости реакции происходит увеличение молекулярного веса полимера. В соответствии с этим положением Тромсдорф ⁽¹⁾ нашел, что если вязкость метилметакрилата увеличена растворением пропионата целлюлозы, то скорость полимеризации возрастает. В противоположность указанному эффекту, влияние инертных растворителей, снижающих вязкость реакционной среды, проявляется в уменьшении скорости реакции полимеризации и снижении молекулярного веса полимера, пропорционального снижению концентрации мономера ⁽²⁾. Большинство растворителей, взаимодействуя с полимерной цепью, вызывают обрыв или перенос цепи, в результате чего скорость полимеризации снижается соответственно разбавлению, в то же время молекулярный вес полимера падает быстрее, чем это можно объяснить разведением ⁽³⁾. С. С. Медведевым ⁽⁴⁾ при изучении полимеризации винилацетата в бензоле и стирола в четыреххлористом углероде было показано, что в этих условиях обрыв цепи происходил в результате взаимодействия растущих цепей с растворителем.

Противоположное действие наблюдается, когда полимеризация проводится в среде, растворяющей мономер и не являющейся растворителем для полимера. Так Норриш и Смит ⁽⁵⁾ показали, что метилметакрилат полимеризуется быстрее в растворителях, вызывающих выпадение полимера, чем в хороших растворителях для мономера и полимера. Подобные же результаты были получены Хевордом ⁽⁶⁾ при полимеризации изопропенилкетона. В обоих случаях возрастание скорости полимеризации сопровождалось увеличением характеристической вязкости образующегося полимера. Мельвилл ⁽⁷⁾ при изучении полимеризации винилацетата в *n*-гексане, не являющемся растворителем для полимера, установил, что по мере прохождения реакции скорость ее увеличивалась. Наряду с этим, величина константы скорости обрыва цепи снижалась. Таким образом, в литературе получил освещение вопрос о влиянии на процесс полимеризации растворителей, растворяющих мономер и полимер, а также растворителей мономера, не являющихся растворителями для полимера. Вопрос о влиянии вязкости растворителя не обсуждался в литературе. Между тем следует ожидать, что вязкость растворителя должна оказывать влияние на скорость полимеризации и свойства образующегося полимера.

Настоящее сообщение посвящено вопросу полимеризации акриламида, метакриламида и метилолметакриламида при применении впервые в качестве растворителя глицерина. Все указанные мономеры и их полимеры растворимы в глицерине с образованием высоковязких растворов. Литературные данные о полимеризации вышеуказанных мономеров относятся к изучению полимеризации в низковязких растворителях.

Так, Шульцем, Реннером и др. ⁽⁸⁾ была исследована радикальная полимеризация акриламида в растворителях — воде, метиловом спирте и спирто-водных смесях.

Полимеры метакриламида были получены Аркусом ⁽⁹⁾ при полимеризации метакриламида в среде толуола и этилацетата в присутствии 2,5—5%-й перекиси бензоила и Пиннером ⁽¹⁰⁾ при полимеризации в водной среде. О полимеризации метилолметакриламида имеются лишь указания Файера и Линча ⁽¹¹⁾, согласно данным которых метилолметакриламид полимеризуется в водной среде в присутствии кислот, а также в органических растворителях в присутствии ионных катализаторов с образованием нерастворимого полимера.

Проведенные опыты показали, что акриламид, метакриламид и метилолметакриламид легко полимеризуются в глицерине под влиянием ультрафиолетового облучения с образованием полимеров с высокой вязкостью.

Исходные продукты и методика исследования

Акриламид получался частичным омылением акрилонитрила ⁽¹²⁾. Сырой продукт очищался трехкратной перекристаллизацией из бензола; после сушки в вакуум-эксикаторе над парафиновыми стружками т. пл. 85°, N 19,70%; вычислено для C_3H_5ON : N 19,71%.

Метакриламид получался по способу Аркуса ⁽⁹⁾ взаимодействием метилметакрилата с водным аммиаком. После перекристаллизации из спирта он имел температуру плавления 111°. Содержание метакриламида (определенное методом бромирования) составляло 99,77%.

Метилолметакриламид синтезировался по методу Файера и Линча ⁽¹¹⁾ взаимодействием метакриламида с параформальдегидом в среде четыреххлористого углерода. Сырой продукт перекристаллизовывался из этилацетата. После сушки в вакуум-эксикаторе т. пл. 53,5—54,5°, N 12,12%; вычислено для C_6H_9ON : N 12,17%.

Глицерин очищался разгонкой под вакуумом. Для опытов применялась фракция с т. кип. 167° (5 мм), $d_4^{15} = 1.2642$, $\eta_{20} = 1431$ сп.

Вода перед проведением полимеризации очищалась перегонкой над марганцовокислым калием в токе свободного от кислорода азота.

Для изучения влияния вязкости растворителя на скорость полимеризации и свойства полимера полимеризация проводилась в двух растворителях: воде и глицерине, вязкость которого при комнатной температуре превышает вязкость ~ в 1400 раз. Полимеризация осуществлялась под воздействием ультрафиолетового облучения*.

В качестве источника света служила лампа ПРК-2.[†] Для изучения полимеризации использовалась область $\lambda = 3000 \text{ \AA}$. Полимеризация проводилась в запаянных ампулах из стекла «Пирекс». По окончании процесса полимеры очищались осаждением водных растворов метиловым спиртом с последующим повторным переосаждением. В опытах полимеризации в среде глицерина содержимое ампул предварительно растворялось в воде и затем содержащая полимер водно-глицериновая смесь осаждалась метиловым спиртом. Дальнейшая очистка проводилась путем растворения полимера в воде с последующим осаждением метиловым спиртом.

* Полимеризация метилолметакриламида в водной среде проводилась также в присутствии инициатора перекиси водорода.

Вязкость полимеров определялась в вискозиметре Оствальда, вязкость глицерина в вискозиметре Хопплера. В таблицах приведены характеристические вязкости полимеров, вязкость глицерина принималась в сантипуазах.

Результаты опытов полимеризации акриламида приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что при облучении водного раствора акриламида при температуре 40° в течение 42 час. реакция полимеризации не пошла, после облучения раствора акриламида в глицерине в течение 12 час. превращение осуществлялось на 87,5%. С увеличением концентрации мономера скорость реакции и характеристическая вязкость полимера увеличивается. С

понижением температуры реакции характеристическая вязкость полимеров возрастает. Вопрос о

скорости реакции при понижении температуры будет освещен в следующем сообщении. Результаты некоторых опытов полимеризации метакриламида приведены в табл. 2. Они указывают на высокую активность процесса полимеризации метакриламида в присутствии растворителя — глицерина.

Результаты некоторых опытов полимеризации метилолметакриламида в водной среде приведены в табл. 3.

Таблица 3

Растворитель	Концентрация метилолметакриламида, мол/л	Концентрация H ₂ O ₂ , мол/л	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин.	Прореагировало		Скорость, мол/л·сек·10 ⁵	[η]
					%	мол.		
Вода	0,782	0,072	40	2520	100	0,78	—	0,05
»	0,782	0,0375	35	1080	100	0,78	—	0,24
»	0,82	—	35	1335	57,7	0,45	0,563	0,85
»	1,44	—	35	615	20	0,288	0,78	1,41
»	1,74	—	35—40	130	12,4	0,216	2,76	2,15

Из данных табл. 3 видно, что при полимеризации метилолметакриламида в водной среде в присутствии инициатора перекиси водорода и одновременно под воздействием ультрафиолетового света получают низковязкие полимеры. При проведении полимеризации под воздействием ультрафиолетового излучения характеристическая вязкость полимера возрастает. Повышение концентрации мономера увеличивает скорость полимеризации и вязкость полимеров.

В табл. 4 приведены результаты некоторых опытов полимеризации метилолметакриламида в среде глицерина.

Проведенные опыты полимеризации акрил-, метакрил- и метилолметакриламида указывают на влияние вязкости растворителя на скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров. Из сопоставления результатов, полученных при полимеризации метилолметакриламида в водном растворе и среде глицерина следует, что скорость полимеризации в среде глицерина во

Таблица 4

Растворитель	Концентрация метилолметакриламида, мол/л	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, мин.	Прореагировало		Скорость, мол/лсек · 10 ⁴	[η]
				%	мол.		
Глицерин	0,87	20	30	31,2	0,271	1,5	2,75
»	0,457	20	60	84,4	0,386	1,068	1,94
»	0,457	16	50	44,5	0,203	0,565	2,63
»	0,235	20	150	52,8	0,124	0,138	—

много раз превышает скорость полимеризации в водной среде. Характеристическая вязкость полимеров также выше в случае глицерина. Полимеризация в среде глицерина позволяет показать влияние изменения вязкости среды на свойства полимеров без изменения природы растворителя. При понижении температуры полимеризации акриламида от +40° до +1° вязкость образующихся полимеров увеличивалась приблизительно в два раза (см. например, опыты 3 и 6 из табл. 1).

На рис. 1 приведена кривая изменения вязкости глицерина в зависимости от изменения температуры, составленная на основании литературных данных⁽¹⁸⁾. Из кривой видно, что вязкость глицерина при 1° составляет 11000 сп, а при 40° ~ 500 сп. Таким образом, изменение температуры реакции от 40 до 1° изменяет начальную вязкость реакционной среды примерно в 20 раз, что вызывает большое замедление скорости диффузии растущих цепей полимера и дальнейшее снижение скорости обрыва, а также приводит к увеличению молекулярного веса.

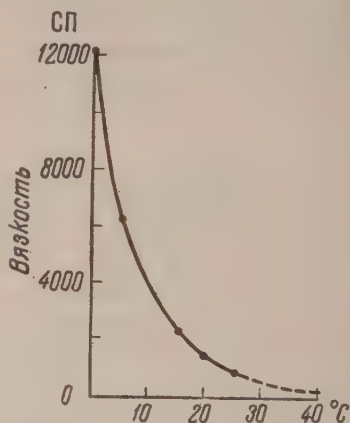


Рис. 1. Влияние температуры на вязкость глицерина

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

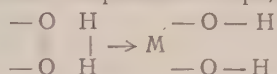
- ¹ E. Trommsdorff, *Macromol. Chem.*, **3**, 169 (1948). ² H. Staudinger, H. F. Bondy, *Lieb. Ann.*, **502**, 208 (1933); H. Staudinger, A. A. Ashdawn et al., *Helv. Chim. Acta*, **12**, 935 (1929). ³ R. A. Gregg, F. R. Mayo, *Farad. Soc. Dis.*, **2**, 328 (1937); P. Y. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953, p. 142. ⁴ S. Kamenskaya, S. Medvedev, *Acta Physicochim. USSR*, **13**, 567 (1940). S. Medvedev, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 411 (1936); С. С. Медведев, П. Цейтлин, *ЖФХ*, **18**, 13 (1944). ⁵ R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Nature*, **150**, 336 (1942). ⁶ R. N. Haward, *J. Polym. Sci.*, **3**, 10 (1948). ⁷ H. W. Melville, *Nature*, **158**, 553 (1946). ⁸ R. Schulz, G. Renner, A. Hendlein, W. Kern, *Macromol. Chem.*, **12**, 20 (1954). ⁹ C. L. Arcus, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2732. ¹⁰ S. H. Pinner, *J. Polym. Sci.*, **10**, 379 (1953). ¹¹ H. Feuer, F. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5027 (1953). ¹² Швейц. пат. 259439 8 II 1946; *Chem. Zbl.*, **1**, 917 (1950). Бельг. пат. 452195, 1943; *Chem. Zbl.*, **1**, 1182 (1945). Амер. пат. 2535245, 1950, *Chem. Abstr.*, 4262 g (1951). ¹³ *Handb. of Chemistry and Physics*, 33 issue, 2, 1951—1952, p. 1834.

Академик А. А. БАЛАНДИН, Н. В. НИКИФОРОВА и Л. Х. ФРЕЙДЛИН

КИНЕТИКА И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ СВЯЗЕЙ В ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Гидрирование перекисных соединений — мало исследованная область катализа. Описано гидрирование аскаридола на Pd- и Pt-катализаторах ⁽¹⁾, фотоокисей антраценового и тетраценового рядов на никеле ⁽²⁾ и ароматических гидроперекисей в присутствии скелетного никеля ⁽³⁾. В настоящем сообщении дается краткое описание результатов исследования кинетики реакций гидрирования ряда перекисных соединений и последовательности, в которой содержащиеся в них группы атомов C=C, C≡C и NO₂ реагируют с водородом в присутствии никелевого катализатора.

Из ряда возможных реакций в первую очередь осуществляется та, у которой наименьший энергетический барьер ^(4,5). Согласно мультиплетной теории, реакции гидрирования перекисей передаются дублетной схемой:



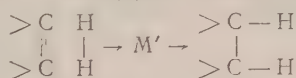
Исходя из средних значений энергий связи между атомами Q ⁽⁶⁾, можно вычислить теплоту образования E' и теплоту распада E'' мультиплетного комплекса M (в ккал/моль):

$$E'_1 = -Q_{\text{O—O}} - Q_{\text{H—H}} + 2Q_{\text{O—N}} - 2Q_{\text{H—N}} = 55,8,$$

$$E''_1 = 2Q_{\text{O—H}} - 2Q_{\text{O—N}} - 2Q_{\text{H—N}} = 2 \cdot 110,6 - 2 \cdot 48,5 - 2 \cdot 55 = 14,2.$$

Энергетический барьер, определяющий скорость реакции, равняется $-E''_1 = -14,2$ ккал/моль; поскольку вычисленная величина отрицательна, то это означает, что гидрирование перекисей должно легко происходить на никелевом катализаторе.

На примере соединений, содержащих, помимо перекисной, и другие функциональные группы, мы впервые имеем возможность сравнить легкость разрыва перекисной, этиленовой и ацетиленовой связей в присутствии водорода на никеле. Для группы атомов

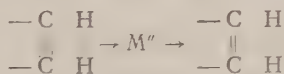


где, соответственно:

$$E'_2 = -Q_{\text{C=C}} - Q_{\text{H—H}} + 2Q_{\text{C—N}} + 2Q_{\text{H—N}} = -2,9,$$

$$E''_2 = 2Q_{\text{C—H}} - 2Q_{\text{C—N}} - 2Q_{\text{H—N}} = 30,1,$$

скорость реакции определяется барьером $-E'_2 = 2,9$ ккал/моль. Для группы атомов



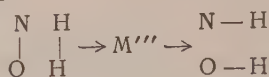
где

$$E'_3 = -Q_{\text{C}\equiv\text{C}} - Q_{\text{H—H}} + 2Q_{\text{C—N}} + 2Q_{\text{H—N}} = 6,4,$$

$$E''_3 = 2Q_{\text{C—H}} - 2Q_{\text{C—N}} - 2Q_{\text{H—N}} = 33,0,$$

скорость реакции определяется барьером $-E'_3 = -6,4$ ккал/моль. Для последнего расчета величина $Q_{\text{C—N}}$ была взята равной $Q_{\text{C=N}}$ за неимением более точных данных. Если практически она и больше на несколько килокалорий, то это не изменяет существа дела.

Для гидрирования нитрогруппы главный энергетический барьер сложной реакции должен состоять в гидрогенолизе первой связи N—O расчет для группы атомов



дает, соответственно:

$$E'_4 = -Q_{\text{N-O}} - Q_{\text{H-H}} + Q_{\text{N-N}} + Q_{\text{O-N}} + 2Q_{\text{H-N}} = 28,3,$$

$$E''_4 = Q_{\text{N-H}} + Q_{\text{O-H}} - Q_{\text{N-N}} - 2Q_{\text{H-N}} - Q_{\text{O-N}} = 18,4.$$

Таким образом, скорость реакции должна определяться барьером $-E''_4 = -18,4$ ккал/моль.

Приведенные расчеты позволяют предсказать, что на никелевом катализаторе из всех названных групп в первую очередь должна гидрироваться нитрогруппа ($-E'' = -18,4$ ккал/моль), затем перекисная группа ($-E'' = -14,2$ ккал/моль), после нее первая связь в $\text{C}\equiv\text{C}$ ($-E' = -6,4$ ккал/моль) и затем π -связь $\text{C}=\text{C}$ ($-E' = 2,9$ ккал/моль). Теория

показывает, что гидрогенолиз связей C—O и C—C должен происходить труднее всего (см. дальше).

Катализатор готовился выщелачиванием 50% Ni—Al-сплава 20% водным раствором гидроокиси натрия при 80° в течение 2 час. с последующим промыванием водой. Гидрирование проводилась в термостатированной утке в интервале температур 5—30° на качалке при скорости перемешивания 1000 односторонних качаний в 1 мин. В качестве растворителей применялись 96% этиловый спирт, бензол и толуол. Каждый опыт проводился на свежей порции катализатора. Объем поглощенного

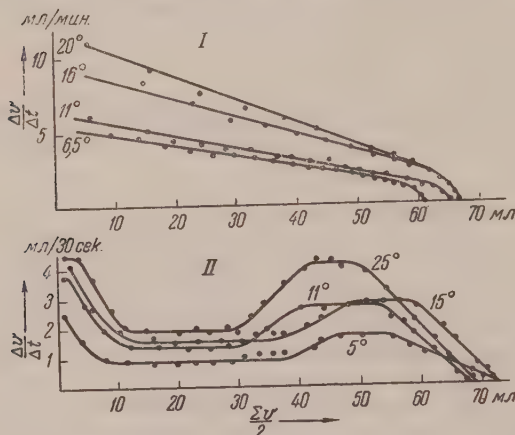
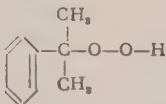
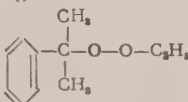
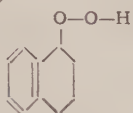
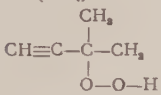
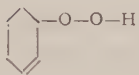
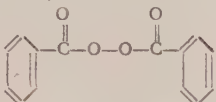
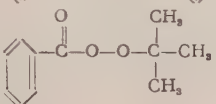
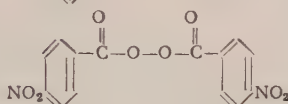
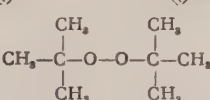


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования при разных температурах в этиловом спирте, I — трет. бутилпербензоат, II — гидроперекись циклогексена

ного водорода измерялся через 15 или через 30 сек. Порядок и константы скорости реакции определялись по главной части кинетической кривой. Примеры кинетических кривых представлены на рис. 1. Результаты приведенные в табл. 1, показывают, что порядок реакции и величина константы скорости гидрирования —O—O-группы зависят от природы и строения заместителей. Полное количество поглощенного водорода при гидрировании гидроперекиси изопропилбензола, этилфенилизопропилперекиси и трет. бутилпербензоата соответствует необходимому для образования спиртов. Таким образом, в присутствии никелевого катализатора разрывается только связь O—O, что соответствует требованию теории: так как вычисленная величина $-E$ для связи O—O ($-E = -14,2$ ккал/моль) меньше, чем для любой из остальных межатомных связей: $-E = 10$ ккал/моль для C=O, $-E = 20$ ккал/моль (?) для бензольной связи, $-E = 17$ ккал/моль для C=O и $-E = 48,5$ ккал/моль для C—C.

Найденные кажущиеся энергии активации малы, около 5 ккал/моль, и это находится в согласии с теоретическими расчетами, т. е. что $E'' > 0$.

Таблица 1

Перекиси	Формула перекиси	Растворитель	Порядок реакции гидрирования —О—О— группы	Константа скорости гидрирования при 20° (на 1 г катализатора)	Кажущаяся энергия активации в интервале 5–25° ккал/моль
Гидроперекись изопропилбензола		Этиловый спирт	Нулевой	25,3 мл/мин	5,0
Этилфенилпропилперекись		То же	"	29,0* мл/мин	5,4
Гидроперекись тетралина		Бензол	"	5,5 мл/мин	—
Гидроперекись 3-метил-1-бутина		Этиловый спирт	"	22,8 мл/мин	5,5
Гидроперекись циклогексена		То же	"	6,4 мл/мин	5,0
Перекись бензоила		Бензол	Первый	0,35 мин ⁻¹	6,5
Трет. бутилпербензоат		Этиловый спирт	"	0,32 мин ⁻¹	9,4
Перекись <i>n</i> -нитробензоила		Толуол	"	0,20* мин ⁻¹	9,8
Дитрет. бутилперекись		Этиловый спирт	"	Не гидрируется	—

* Константа скорости при 25°.

Последнее означает, что истинная энергия активации должна быть исчезающе малой. Трет. бутилпербензоат обладает повышенной энергией активации ($E = 9,45$ ккал/моль), а дитрет. бутилперекись в данных условиях вообще не гидрируется, что, по-видимому, обусловлено еще большей энергией активации реакции.

Кинетические кривые гидрирования гидроперекиси циклогексена, гидроперекиси 3-метил-1-бутина и перекиси *n*-нитробензоила приведены на рис. 2.

Последовательность гидрирования различных групп определялась высокочувствительными качественными реакциями (реакции с диметиланилином, фенолфталином, дифениламин, β -нафтолом, хлорным железом, фурфуролом и др.)⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Полученные данные показывают, что при гидрировании гидроперекиси циклогексена первой восстанавливается перекисная группа, а затем с большей скоростью двойная связь. На кривой ясно выражен излом в

момент, когда кончает гидрироваться перекисная группа и начинает гидрироваться двойная связь. Таким образом, гидрирование непредельных перекисей может служить каталитическим методом получения непредельных спиртов. Кажущаяся энергия активации ϵ для перекисной группы приблизительно равна 5,0 ккал/моль, а для двойной связи 7,3 ккал/моль.

В случае ацетиленовой перекиси первой гидрируется перекисная группа, затем первая связь в $C \equiv C$ и последней π -связь $C = C$. Кажущиеся энергии активации для ацетиленовой связи и перекисной группы равны приблизительно 5,5 ккал/моль и для двойной связи 6,3 ккал/моль.

Гидрирование перекиси *n*-нитробензоила протекает более сложно. Качественная реакция на нитро-группу становится отрицательной в момент присоединения двух молекул водорода к молекуле нитроперекиси. Перекисная группа исчезает из раствора после присоединения еще одной молекулы водорода. Реакция на amino-группу становится положительной и постепенно все более отчетливой после присоединения пятой молекулы водорода. Таким образом, в первую очередь гидрируются нитрогруппы

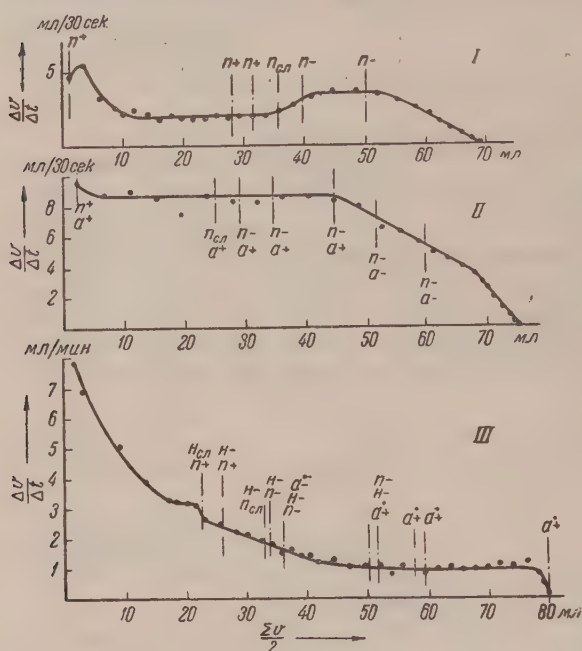


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования. I — гидроперекись циклогексена, II — гидроперекись 3-метил-1-бутена, III — перекись *n*-нитробензоила. Условные обозначения: *n* — перекисная группа, *a* — ацетиленовая группа, *n* — нитрогруппа, *a'* — аминогруппа; плюс — присутствует, *сл* — следы, минус — отсутствует

с образованием промежуточного продукта. Перекисная группа гидрируется во вторую очередь, и лишь после этого водород начинает реагировать с образовавшимся в первой стадии промежуточным продуктом. Гидрирование нитроперекиси заканчивается после присоединения 7 молекул водорода на 1 молекулу перекиси.

Продукты гидрирования гидроперекиси циклогексена, гидроперекиси 3-метил-1-бутена и перекиси *n*-нитробензоила выделены и идентифицированы. Они представляют собой, соответственно: циклогексанол, трет. изоамиловый спирт и *n*-аминобензойную кислоту.

Результаты нашей работы показывают, что наблюдаемая последовательность в гидрировании различных функциональных групп в перекисных соединениях на скелетном никелевом катализаторе согласуется с выводами, сделанными на основании мультиплетной теории.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Paget, J. Chem. Soc., 1938, 829. ² Ch. Dufrasse, J. Houpiffart C. R., 205, 740 (1937). ³ Ам. пат. 2491 926, 1949. ⁴ А. А. Баландин, ЖОХ, 12 в. 7—8, 337 (1942). ⁵ А. А. Баландин, ДАН, 107, № 1, 85 (1956). ⁶ Т. Котрелл, Прочность химических связей, 1956. ⁷ А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ЖОХ, 26, 1146 (1956). ⁸ E. Müller, Methoden der organischen Chemie, 2, 1953, S. 281, 315, 570, 619. ⁹ К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 1949, стр. 74. ¹⁰ Г. Майер, Анализ определения строения органических веществ, 1935, стр. 582.

ХИМИЯ

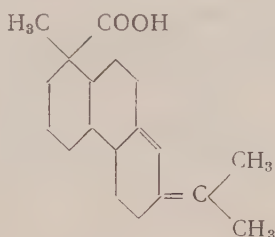
И. И. БАРДЫШЕВ, В. В. КОХОМСКАЯ и Л. И. УХОВА

НЕОАБИЕТИНОВАЯ КИСЛОТА — ПЕРВИЧНАЯ КИСЛОТА ЖИВИЦЫ
СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 4 VII 1956)

Индивидуальными смоляными кислотами, входящими в состав живицы сосны обыкновенной (*P. silvestris*), произрастающей в пределах СССР, следует считать левопимаровую, декстропимаровую и абиетиновую кислоты (^{1,2}). Вопрос о существовании α - и β -сапиновых кислот является спорным (³).

В настоящей работе доказано, что неоабиетиновая кислота (¹) является первичной кислотой живицы сосны обыкновенной



Экспериментальная часть

Кристаллические смоляные кислоты были отфильтрованы от жидкой части живицы, перекристаллизованы из метанола и по обычной методике (¹) переведены в натриевые соли. Кристаллы натриевых солей были отфильтрованы, а фильтрат разложен борной кислотой. При этом выделены две фракции кислот с $[\alpha]_D - 82^\circ$ и $[\alpha]_D - 63^\circ$ (удельное вращение всегда определялось в 1%-м спиртовом растворе).

Из 100 г кислот с $[\alpha]_D - 63^\circ$ (рис. 1,1) при помощи дважды перегнанного малеинового ангидрида была удалена левопимаровая кислота (⁴), а оставшиеся смоляные кислоты с $[\alpha]_D + 52^\circ$ (рис. 1,2) были переведены в диэтиламинные соли. Путем четырехкратной кристаллизации этих солей из ацетона и последующим разложением соли борной кислотой была получена неоабиетиновая кислота с т. пл. $178-180^\circ$ и $[\alpha]_D + 172^\circ$ (рис. 1,4). Элементарный анализ и титрование кислоты подтверждают формулу $C_{20}H_{30}O_2$.

Второй образец неоабиетиновой кислоты с т. пл. $177,5-179^\circ$ и $[\alpha]_D + 175^\circ$ (рис. 2,5) был получен из той же фракции кислот без предварительной обработки их малеиновым ангидридом, простой пятикратной кристаллизацией их диэтиламинной соли из ацетона. Диэтиламинная соль этой фракции кислот, отделенная от фильтрата, имела т. пл. $112-117^\circ$ и $[\alpha]_D - 19,6^\circ$ (рис. 2,6). На рис. 2, кривыми 1, 2, 3 и 4 показаны изменения

удельного коэффициента поглощения соли этой фракции при последовательных кристаллизациях. После пятой кристаллизации соль имела т. пл. 154–157° и $[\alpha]_D + 121^\circ$. Следует отметить, что наши образцы неоабиетиновой кис-

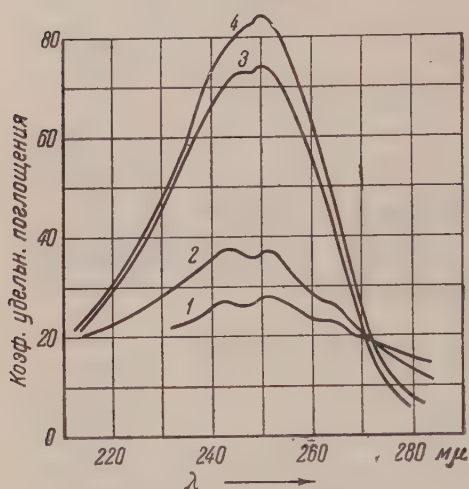


Рис. 1

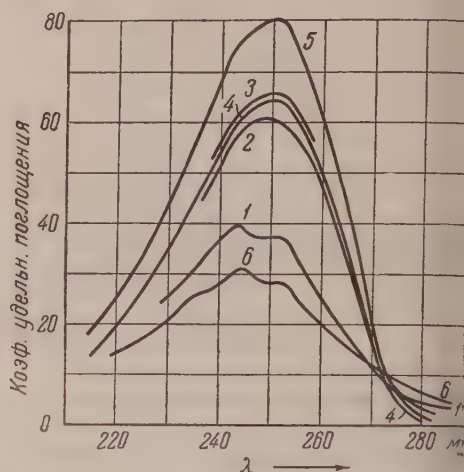


Рис. 2

Рис. 1. Ультрафиолетовые абсорбционные спектры: 1 — исходная смесь смоляных кислот; 2 — смоляные кислоты после удаления левопимаровой кислоты; 3 — диэтиламинная соль неоабиетиновой кислоты; 4 — неоабиетиновая кислота

Рис. 2. Ультрафиолетовые абсорбционные спектры: 6 — диэтиламинная соль исходных смоляных кислот; 1, 2, 3 и 4 — то же после последовательных кристаллизаций соли из ацетона; 5 — неоабиетиновая кислота

лоты имеют более высокие значения величин температуры плавления и удельного вращения, чем образец этой кислоты, описанный в литературе (5).

Институт химии
Академии наук БССР

Поступило
2 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Крестинский, С. С. Малевская и др., ЖПХ, 12, № 12, 1839 (1939). ² И. И. Бардышев, Л. И. Ухова, ДАН, 109, № 1 (1956). ³ Б. А. Арбузова, Изв. АН БССР, № 1, 95 (1940). ⁴ G. C. Harris, T. F. Sanderson, J. Am. Chem. Soc., 70, 2079 (1948). ⁵ G. C. Harris, T. F. Sanderson, J. Am. Chem. Soc., 70, 334 (1948).

ПОПРАВКА

В статье И. И. Бардышева и Л. И. Уховой «Абиетиновая кислота — первичная смоляная кислота живицы сосны обыкновенной», помещенной в ДАН, т. 109, № 1, стр. 90, 1956, была допущена опечатка. Для низкоплавкой абиетиновой кислоты указано $[\alpha]_D = -116,7^\circ$ должно быть $[\alpha] = -116,7^\circ$

В. Л. ВАЙСЕР, В. Д. РЯБОВ и Б. И. КРЫВЕЛЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ЭТИЛИДЕНДИИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 3 VIII 1956)

Исследование каталитического крекинга этилидендиизопропилбензола было предпринято нами в связи с работой по получению стиролов на основе диарилэтанов. Такое исследование интересно было провести и с точки зрения выяснения химизма и некоторых закономерностей каталитического крекинга этого сложного ароматического углеводорода; относительно этого процесса в литературе нет никаких сведений. Если каталитический крекинг симметричного дифенилэтана ⁽¹⁾ дитоллилэтана ⁽²⁾ приводит к образованию в основном ароматического углеводорода и соответствующего стирола, то крекинг этилидендиизопропилбензола должен представлять более сложное явление из-за присутствия изопропильных групп.

Этилидендиизопропилбензол был получен по реакции алкилирования изопропилбензола ацетиленом в присутствии катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ ⁽³⁾. Он представляет собой маслянистую, флуоресцирующую жидкость: т. кип. $80-190^\circ/10$ мм; $d_4^{20} = 0,9655$; $n_D^{20} = 1,5465$; вязкость η_{50} 9,1 сст.

Все опыты по крекингу проводились при $600 \pm 5^\circ$ в кварцевой трубке, обогреваемой мощной электрической печью.

Температура 600° была выбрана потому, что она является оптимальной для крекинга других диарилэтанов, в частности для крекинга дитоллилэтана, что было установлено нами в предыдущей работе ⁽²⁾.

Замер температуры осуществлялся при помощи хромель-алюмелевой термопары, спай которой находился внутри слоя катализатора. Крекинг проводился в присутствии разбавителя воды, которая в этом случае понижает парциальное давление крекируемого продукта, уменьшает время контакта, взаимодействует с коксом на катализаторе, тем самым препятствуя быстрой потере активности последнего.

Известно, что при высоких температурах водяной пар вызывает падение общей активности алюмосиликатного катализатора, что объясняется уменьшением его поверхности ⁽⁴⁾, однако, удельная каталитическая активность при этом не падает. При гетерогенных каталитических реакциях использование полной поверхности катализатора зависит от соотношения скорости реакции и скорости диффузии.

Крекинг диарилэтанов, особенно при высоких температурах ($550-600^\circ$), протекает, по-видимому, в диффузионной области, ввиду чего используется в основном внешняя поверхность катализатора. Поэтому понижение общей поверхности катализатора под действием водяного пара не должно существенно сказаться на скорости реакции крекинга, что нами и наблюдалось.

Опыты по крекингу проводились на обычном приборе. Точная подача сырья и воды осуществлялась при помощи часовых механизмов. Этилидендиизопропилбензол (в дальнейшем $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$) смешивался в тройнике с водяным паром, нагретым в изготовленном из нержавеющей стали пароперегревателе до $200-250^\circ$. Результирующая смесь поступала в катали-

тическую трубку. Количество катализатора во всех опытах 50 см³, длина слоя катализатора 17 см.

Катализаты отделялись от воды и после соответствующей обработки подвергались разгонке под вакуумом для отделения легких продуктов крекинга от C₂₀H₂₈. Всякий раз легкие продукты крекинга анализировались на содержание в них алкилстиролов титрованием бромом в растворе ледяной уксусной кислоты по Розенмунду, после чего разгонялись на фракции в колбе с дефлегматором. Газ анализировался на аппарате ВТИ.

Были испытаны четыре катализатора: алюмосиликатный катализатор «Гудри» и три активированные глины — бентонит, аскангель и каолин. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Катализатор	Объемная скорость	Время контакта, сек.	Конверсия в легкие продукты, %	Содерж. алкилстиролов, %	Начало кипения катализатора, °C	Количество газа, л
„Гудри“	0,8	0,064	71	66,5	135	6,5
Бентонит	0,78	0,054	57,4	66,0	150	4,5
Аскангель	0,8	0,065	67,4	51,5	138	4,0
Каолин	0,8	0,064	57,3	57,5	135	3,5

Примечание. Температура $600 \pm 5^\circ$. Молярное разбавление $\frac{\text{мол. H}_2\text{O}}{\text{мол. C}_{20}\text{H}_{28}} = 60 \pm 5$.

Из табл. 1 видно, что наибольшей активностью обладает алюмосиликатный катализатор «Гудри». В его присутствии конверсия C₂₀H₂₈ и газообразование были максимальными. Состав газов в различных опытах изменялся в следующих пределах:

	Объемн. %		Объемн. %
CO ₂	2—6	Этилен	2—4
O ₂	1—3	Пропилен	40—60
CO	3—8	Высшие олефины	—
		C _n H _{2n} + N ₂ + H ₂	30—40

Присутствие в газе большого количества предельных углеводородов свидетельствует о сложности протекания процесса, связанного с реакциями перераспределения водорода и расщепления изопропильной группы.

Предварительный анализ катализаторов показал, что они являются сложной смесью алкилстиролов и продуктов их гидрирования.

Для более полного изучения продуктов крекинга часть смеси катализаторов от всех опытов в количестве 40 см³ подвергалась разгонке на колонке эффективностью 25 т. т.

Было отобрано 12 фракций, для которых определялись коэффициенты преломления, молекулярные веса, процентное содержание алкилстиролов. Результаты разгонки видны на рис. 1, а. Максимумы на кривой б соответствуют стиrolам, минимумы — ароматическим углеводородам с насыщенными боковыми цепями.

Результаты разгонки и анализ каждой фракции в отдельности позволяют нам сделать вывод о присутствии в продуктах крекинга следующих соединений: этилбензола, стиrolа, изопропилбензола, α-метилстиrolа, диэтилбензола, этилстиrolа, изопропилстиrolа. Стиrol был выделен из фракции 142—148° в виде дибромида (т. пл. 73°).

Первичной реакцией крекинга этилидендиизопропилбензола является расщепление по связи $C_{аром} - C_{этилд}$, как наиболее слабой. В результате следовало бы ожидать образования изопропилбензола и изопропилстирола:

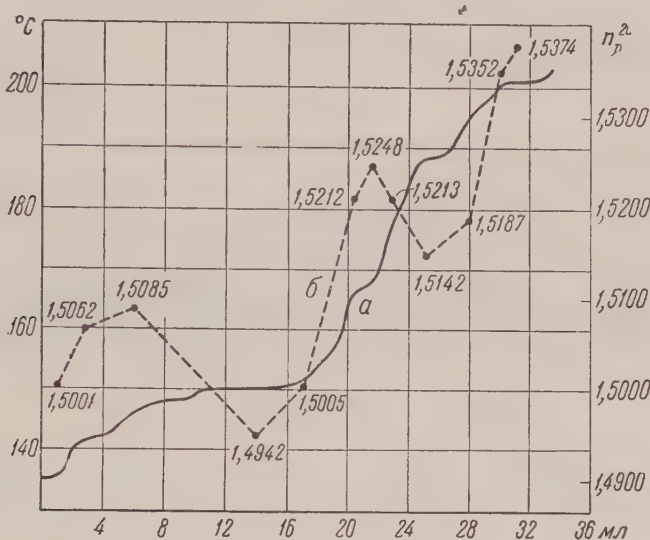
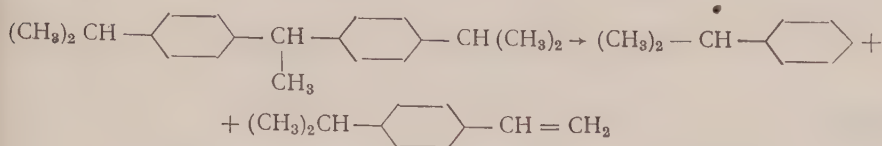
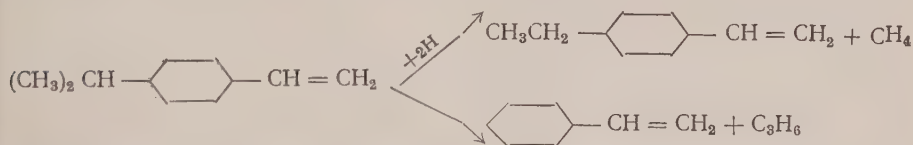
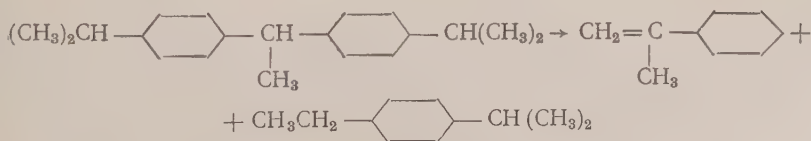


Рис. 1. а — кривая разгонки, б — кривая значений n_D^{20} фракций

ти соединения содержатся в продуктах крекинга в незначительных количествах. Они подвергаются дальнейшим превращениям. Так изопропилстирол может крекироваться по направлениям:

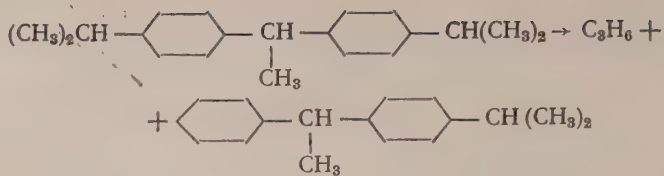


изопропилбензол в условиях крекинга не отщепляет изопропильной группы, на что указывает отсутствие бензола в продуктах крекинга. Образование метилстирола можно было бы объяснить дегидрогенизацией изопропилбензола, но поставленные нами опыты по крекингу изопропилбензола в условиях, аналогичных крекингу этилидендиизопропилбензола, показали, что метилстирол не образуется. Вероятно, α -метилстирол является продуктом превращения самого этилидендиизопропилбензола:

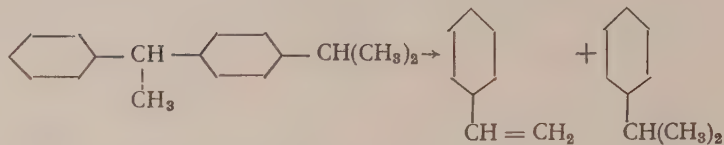


Возможным направлением крекинга $C_{20}H_{28}$ является также отщепление изопропильной группы с соответствующим диспропорционированием

водорода:



и далее



Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
3 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Morton, P. V. Nicholls, Can. I. Res., 26B, 586 (1948). ² В. Л. Вайсер, В. Д. Рябов, С. Ш. Соколина, ДАН, 106, №2 (1956). ³ В. Л. Вайсер, ДАН, 84, №1 (1952). ⁴ С. К. Макаров, М. А. Калико, Неф. хоз., №2 (1947).

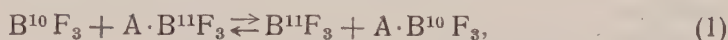
Г. М. ПАНЧЕНКОВ, В. Д. МОИСЕЕВ и А. В. МАКАРОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА ХИМИЧЕСКИМ ОБМЕНОМ

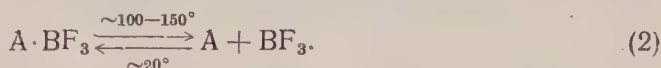
(Представлено академиком А. В. Топчиевым 3 VIII 1956)

Разделение изотопов с помощью реакций изотопного обмена (метод химического обмена) является едва ли не самым эффективным методом разделения изотопов легких элементов, который уже привел к глубокому разделению значительных количеств изотопов водорода, кислорода, азота, фтора и серы (¹⁻³). В настоящем сообщении описано разделение изотопов бора химическим обменом.

Нами предложена реакция изотопного обмена:



где А — анизол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ и $\text{A} \cdot \text{BF}_3$ — жидкое комплексное соединение (комплекс) анизола с фтористым бором. Отметим, что этот комплекс количественно разлагается по реакции(⁴):



Реакция (1) может быть пригодна для разделения изотопов бора, если константа равновесия α отличается от единицы. Вопрос о существовании реакции (1) и о величине ее константы равновесия был нами разрешен экспериментально, с помощью «ступенчатого» опыта следующим образом (^{5, 14}). Порция комплекса анизол-фтористый бор делилась пополам, фтористый бор, выделенный нагреванием из одной половины комплекса, ссыма медленно, в виде мелких пузырьков пропускался (с помощью еклянного фильтра) сквозь вторую половину комплекса (первая ступень опыта). Затем эта вторая половина делилась, в свою очередь, пополам, снова фтористый бор, выделенный из одной половины комплекса, пропускался сквозь вторую его половину (вторая ступень опыта) и т. д. Опыт состоял из 9 таких ступеней. Изотопный состав, т. е. отношение $(\text{B}^{10}/\text{B}^{11})_{\text{конечн}}$ для фтористого бора, выделенного из последней порции комплекса, определялось масс-спектрометрически (^{5, 6}). По нашим расчетам, полученный в результате «ступенчатого» опыта коэффициент разделения изотопов бора $S = (\text{B}^{10}/\text{B}^{11})_{\text{конечн}}/(\text{B}^{10}/\text{B}^{11})_{\text{исходн}}$ при условии, что $|\alpha - 1| \leq 0,01^*$, определяется с вполне достаточной точностью выражением $S = \alpha^{4,5}$.

Таким способом было показано, что реакция изотопного обмена (1) действительно существует, что ее константа равновесия $\alpha = 1,013 \pm 0,005$, что изотоп B^{10} концентрируется в комплексе анизол-фтористый бор, т. е. в жидкой фазе. Реакция (1) является, по-видимому, первой описанной в литературе реакцией изотопного обмена — основанной на комплексо-

* Ожидается именно такой порядок величины $|\alpha - 1|$ для константы равновесия реакции (1).

образовании, — константа равновесия которой заметно отличается от единицы.

Чтобы показать возможность глубокого разделения изотопов бора с помощью реакции (1), был применен противоточный процесс ^(5,14), аналогичный хорошо известным процессам химического разделения изотопов углерода и азота ⁽³⁾. Схема установки для проведения процесса изображена на рис. 1. Здесь сплошными стрелками обозначено движение жидкого комплекса $A \cdot BF_3$, пунктирными — движение газообразного BF_3 . Комплекс из резервуара 1 течет вниз по колонне 3 длиной 205 см и внутренним диаметром 2,1 см. Колонна наполнена стеклянными кольцами типа Фенске; диаметр кольца 2,5 мм, толщина 0,7 мм. Вытекающий из колонны комплекс разлагается частично в печи 4 и полностью в печи 5. Выделившийся фтористый бор поднимается по колонне 3 навстречу потоку комплекса и поглощается анизолом в резервуаре 2. Отработанный анизол из печи 5 поступает в резервуар 6. Комплекс $A \cdot BF_3$, обогащенный изотопом B^{10} , накапливается

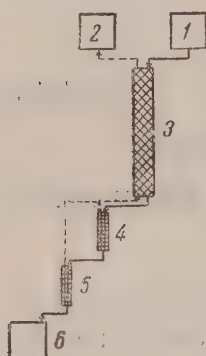


Рис. 1

нижней части колонны 3, образцы комплекса периодически отбираются и выделенный из них фтористый бор анализируется на масс-спектрометре.

В описанной аппаратуре было проведено четыре опыта с разными скоростями v подачи комплекса в колонну 3. Результаты опыта № 2 ($v = 2$ мл/мин) представлены в табл. 1 и изображены графически на рис. 2.

Из табл. 1 видно, что равновесное разделение изотопов достигается за 6—8 час. Полагая $S = 1,22$ и $\alpha = 1,013$, получаем, что наша колонна эквивалентна 15,5 теоретическим тарелкам, т. е. что высотный эквивалент теоретической тарелки равен 13 см.

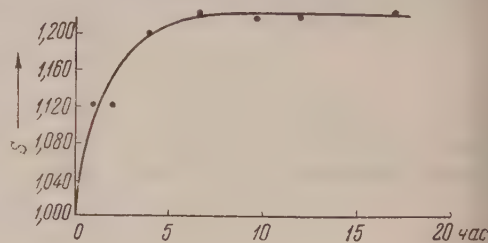


Рис. 2

Таблица 1

Результаты опыта № 2

Время t , часы	0	1	2	4	6,65	9,75	12	17
Коэффициент разделения S	1,000	1,123	1,123	1,199	1,220	1,216	1,216	1,220
Содержание B^{10} в образце, ат. %	18,98	20,83	20,96	21,93	22,22	22,17	22,17	22,22

Анализ результатов работы описанной противоточной установки показывает, что предложенный нами метод разделения изотопов бора вполне пригоден для промышленного использования. Он безусловно превосходит другие описанные в литературе методы разделения изотопов бора: разделение с помощью масс-спектрометра высокой интенсивности ⁽⁷⁻⁹⁾, с помощью термодиффузии фтористого бора ^(10,13,15). При необходимости получения больших количеств фтористого бора с содержанием B^{10} свыше 90% наш метод превосходит также метод разделения изотопов бора с помощью дистилляции фтористого бора ⁽¹²⁾.

Этот метод может быть применен не только с использованием комплекса фтористого бора с анизолом, но и других комплексных соединений гексафтористого бора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 VIII 1956

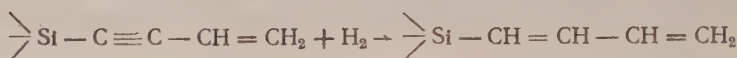
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952. ² Г. Д. Тодде, Ф. Рейд, Сборн. Получение и определение меченых атомов, ИЛ, 1948, стр. 9—20. ³ Юрей, Сборн. Химия изотопов, 1, ИЛ, 1948, стр. 65—85. ⁴ А. В. Топчиев, М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализатора в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М.—Л., 1949. ⁵ В. Д. Моисеев, Разделение изотопов бора, Диссертация, МГУ, хим. фак., 1955. ⁶ Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев, ЖФХ, 30, в. 5, 1118 (1956). ⁷ Nuclear Science Abstracts, № 4, реф. 1745 (1950). ⁸ J. Koch, Bendt-Nielsen, Kgl. Danske Videnskab Selskab, Math.-Phys. Medd., 21, № 8, 28 (1944). ⁹ E. L. Yate, Proc. Roy. Soc., A 168, 148 (1938). ¹⁰ W. W. Watson, I. O. Buchanan, F. K. Elder, Phys. Rev., 71, 887 (1947). ¹¹ M. Green, G. R. Martin, Trans. Farad. Soc., 48, 416 (1952). ¹² Международная конференция по мирному использованию атомной энергии. СССР, Научно-техническая выставка, 1955, стр. 30—34. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев, Ю. А. Лебедев, ЖФХ, 30, в. 10, 2348 (1956). ¹⁴ Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев, А. В. Макаров, Авторское свидетельство на изобретение № 14754, с приоритетом от 16 VII 1954 г. ¹⁵ В. А. Соокке, Hewes, H. A. E. Mackenzie, J. South Afric. Chem. Inst., New Ser., 7, № 1 (1954).

С. И. САДЫХЗАДЕ, И. В. АВГУШЕВИЧ
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

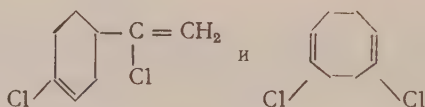
СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛБУТАДИЕНИЛСИЛАНОВ

Первый представитель этого ряда силанов — триэтилбутадиенилсила (1-триэтилсилилбутадиен) был получен Петровым и Садыхзаде (1) неполным гидрированием над окисью палладия соответственного винилэтинилсилана:

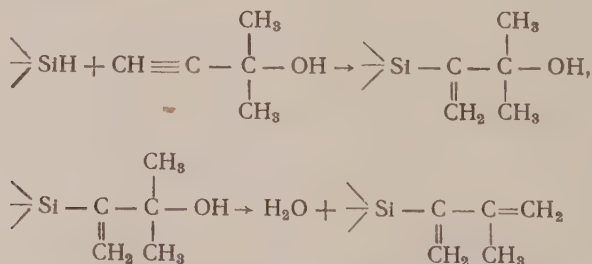


Он имел следующие свойства: т. кип. $74-75^\circ$ при 19 мм; d_4^{20} 0,7988; n_D^{20} 1,4585. С малеиновым ангидридом он давал аддукт с т. пл. 132° .

В настоящем исследовании была сделана попытка провести синтез 2-триалкилсилилбутадиенов взаимодействием со сплавом медь-кремний хлоропрена в условиях так называемого прямого синтеза. Эта попытка не удалась потому, что до вступления в реакцию прямого синтеза хлоропрен претерпевал циклодимеризацию с образованием двух соединений:



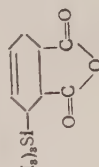
оказавшихся неспособными вступать в прямой синтез. Синтез двух триалкилсилилбутадиенов недавно был осуществлен Петровым и Шуковской (2) дегидратацией кремневых аналогов замещенных третичных спиртов, синтезированных по схеме:



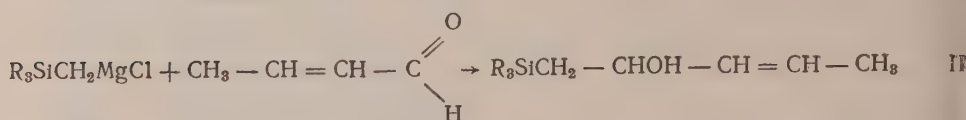
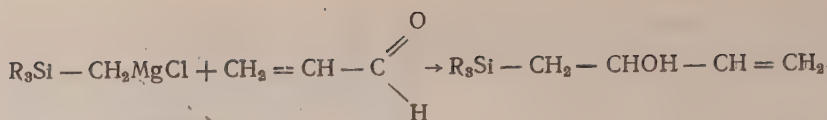
С целью синтеза триалкилбутадиенилсиланов представлялось интересным исследовать поведение в реакции дегидратации вторичных непредельных спиртов.

Взаимодействием гриньяровых реагентов триалкил α -хлорметилсиланов с акриловым и кротоновым альдегидами нами были с высокими выходами получены вторичные спирты, физические свойства которых представлены в табл. 1.

	Т. кип., °C	ρ, мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		Выход, %	ОН, %		Н, %		С, %		Si, %	
					найд.	выч.		найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$(CH_3)_3Si-CH_2-CHON-CH=CH_2$ 1-Триметилсилилбутен-3-ол-2	70—70,5	24	1,4427	0,8427	45,06	45,25	50,5	1,4 0,87	1,0	11,10 11,05	11,17	57,45 57,25	58,27	19,15 18,84	19,45
$(CH_3)_2(C_2H_5)Si-CH_2-CHON-CH=CH_2$ 1-Диметилэтилсилилбутен-3-ол-2	74—75	9	1,4492	0,8528	49,81	49,88	68,7	1,04 1,0	1,0	11,42 11,41	11,46	60,20 60,09	60,70	17,65 17,69	17,72
$(CH_3)(C_2H_5)_2Si-CH_2-CHON-CH=CH_2$ 1-Метилэтилэтилсилилбутен-3-ол-2	79—80	6	1,4611	0,8651	54,57	54,51	51,5	0,888 1,050	1,0	11,48 11,66	11,69	62,24 62,16	62,72	16,53 16,48	16,28
$(CH_3)_3(C_2H_5)Si-CH_2-CHON-CH=CH_2$ 1-Диметилэтилэтилсилилбутен-3-ол-2	75—76	2,5	1,4548	0,8501	59,40	59,14	64,7	0,945 1,15	1,0	—	—	—	—	15,76 15,32	15,10
$(C_2H_5)_3Si-CH_2-CHON-CH=CH_2$ 1-Триэтилсилилбутен-3-ол-2	76—77	2	1,4648	0,8816	58,41	59,14	53,6	0,927	1,0	—	—	—	—	—	—
$(CH_3)_2(C_2H_5)_2Si-CH_2-CHON-CH=CH-CH_3$ 1-Диметилэтилэтилэтилпентен-3-ол-2	70—71	3	1,4583	0,8566	54,51	54,91	54,4	1,19 0,958	1,0	—	—	—	—	22,38 22,13	22,19
$(CH_3)_3Si-CH=CH-CH=CH_2$ 1-Триметилсилилбутадиен	113,5	759	1,4480	0,7538	44,84	43,23	35,0	—	—	11,34 11,59	11,81	65,54 65,44	66,51	19,61 19,58	20,00
$(CH_3)_2(C_2H_5)_2Si-CH=CH-CH=CH_2$ 1-Диметилэтилэтилэтилбутадиен	138—138,5	751	1,4490	0,7695	48,89	47,86	29,0	—	—	11,72 11,86	11,49	67,97 68,15	68,51	17,78 18,03	18,18
$(CH_3)(C_2H_5)_2Si-CH=CH-CH=CH_2$ 1-Метилэтилэтилэтилбутадиен	162—162,5	752	1,4585	0,7876	53,5	52,49	17,3	—	—	12,00 11,90	11,69	69,25 69,23	70,05	16,40 16,23	16,68
$(C_2H_5)_3Si-CH=CH-CH=CH_2$ Триэтилэтилбутадиен	184,5—185	755	1,4695	0,8070	58,15	57,12	15,0	—	—	12,50 12,45	11,98	71,30 71,00	71,34	21,74 21,46	22,22
$[(CH_3)_2Si-CH=CH-CH=CH_2]_2$ 1,1'-Бис(диметилэтилэтилэтил)бутадиен	95	3,5	1,4790	0,8640	82,88	83,14	2,5	—	—	11,19 11,07	11,41	65,71 65,87	66,60	19,67 19,73	20,00
$[(CH_3)_2(C_2H_5)Si-CH=CH-CH=CH_2]_2$ 1,1'-Бис(метилэтилэтилэтилэтил)бутадиен	117—118	2,5	1,4830	0,8635	92,72	92,40	10,0	—	—	11,41 11,42	11,49	67,97 69,33	68,51	17,36 17,28	18,18
$[(CH_3)(C_2H_5)_2Si-CH=CH-CH=CH_2]_2$ 1,1'-Бис(метилэтилэтилэтилэтилэтил)бутадиен	139—141	3	1,4930	0,8849	101,65	101,65	16,0	—	—	12,04 12,09	11,69	70,19	70,05	17,28	17,28
$(CH_3)_3Si-$ 1-Триметилэтилэтилбутадиен	124,5*	—	—	—	—	—	—	—	—	7,00 7,24	7,14	59,00 58,77	58,93	12,31 12,26	12,50

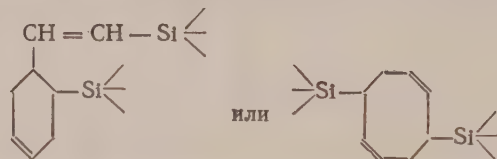


* Температура плавления в °C.



Эти спирты с β -положением гидроксила по отношению к кремнию, в отличие от изученного Уитмор⁽³⁾ предельного спирта $\text{>Si-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$ не претерпевали β -распада даже при перегонке при атмосферном давлении, по-видимому вследствие поляризации связи Si—C, обусловленной строением этих спиртов.

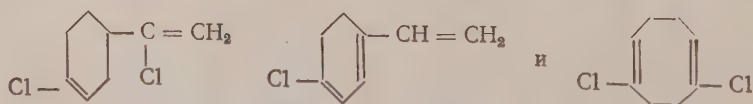
Интересно отметить, что спирты I группы дегидратировались с малым, а спирты II группы почти с количественным β -распадом. Это различие объясняется обусловленным метильной группой иным направлением сдвига электронов, приводящим к росту поляризации, а следовательно, и к ослаблению прочности связи Si—C. Дегидратация (с высоким выходом бутадиил-силанов) спиртов I группы дает нам новый метод синтеза 1-триалкилаллилбутадиенов. Характеристики полученных этим методом 1-триалкилсилаллилбутадиенов представлены в табл. 1. В частности, так был получен и 1-триэтилсилаллилбутадиен, свойства которого оказались весьма близкими со свойствами этого кремнеуглеводорода, полученного нами, как упоминалось выше, ранее по иной реакции. Наряду с мономерными триалкилбутадиилсиланами были выделены также их димеры, свойства которых приведены в табл. 1. Строение этих димеров не изучалось. Возможно, что они являются циклодимерами типа:



На объем реакции β -распада оказывал свое влияние также и характер дегидратирующего реагента. Максимальным он был в случае серной кислоты. Оптимальным дегидратирующим реагентом оказался $KHSO_4$. Однако дегидратация спиртов типа $R_3SiCH_2\text{-CHOH-CH=CH-CH}_3$ даже и с минимальным количеством $KHSO_4$ проходила с 100% β -распадом и образованием соответственных силоксанов и пиперилена.

Экспериментальная часть

1. Прямой синтез на основе хлоропрена. 2,5 кг хлоропрена было пропущено в токе азота над сплавом кремний-медь при 420—450°. Разгонка конденсата показала, что 36% его составляют соединения



которые легко идентифицируются по приводимым в литературе⁽⁴⁾ свойствам этих соединений.

2. 1-триметилсилалл-бутен-3-ол-2. К 26,4 г Mg (1,1 мол.) в 350 мл эфира по каплям при охлаждении и размешивании было добавлено

135 г (1,1 мол.) триметилхлорметилсилана. Затем к полученному гриньяровому реагенту по каплям было добавлено 61,6 г (1,1 мол.) свежеперегнанного акролеина с т. кип. 51—52°. Реакция шла бурно с выделением тепла. По ее завершении содержимое колбы нагревалось еще 3 часа на водяной бане, а затем было вылито на лед. После нейтрализации 3%-й HCl, эфирный слой был отделен и промыт 3%-м раствором соды и водой. После высушивания Na₂SO₄ и отгонки эфира продукт реакции был разогнан в условиях вакуума (при 24 мм): I фракция с т. кип. до 70°—10 г, II фракция 70—70,5°—80 г. Остаток — разлагавшийся при перегонке — 25 г.

В аналогичных условиях как с акролеином, так и с кротоновым альдегидом получались и другие вторичные спирты, свойства которых приведены в табл. 1.

3. Триметилсилилбутadiен. В колбу с дефлегматором было взято 72 г 1-триметилсилилбутен-3-ол-2 и ~0,2 г KHSO₄. Смесь нагревалась в течение часа до 90—100°. Вся масса затем была перегнана при 100—115°. После отделения выделившейся воды, продукт дегидратации был высушен Na₂SO₄. Затем он был подвергнут разгонке на колонке под атмосферным давлением: I фракция т. кип. до 98,5°—1 г, II фракция 98,5—99°—14 г, III фракция 99—113,5°—2 г, IV фракция 113,5°—22 г. Остаток — 8 г. Во II фракции был идентифицирован продукт β-распада (CH₃)₃Si—O—Si(CH₃)₃. IV фракция представляла собой продукт дегидратации—триметилбутadiенилсилан. Остаток был подвергнут разгонке в вакууме при 3,5 мм. Была выделена фракция с т. кип. 95° — димер триметилбутadiенилсилана (см. табл. 1); остаток — твердый, растворимый и плавкий полимер.

4. А д д у к т. 2 г малеинового ангидрида и 1,5 г триметилбутadiенилсилана нагревались в течение 30 мин. до 100—115°. По охлаждении смесь вливалась в стакан с дистиллированной водой, которая затем перемешивалась в течение 10—15 мин. Всплывавшие кристаллы промывались водой и перекристаллизовывались из ацетона и петролейного эфира (см. табл. 1).

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
6 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Петров, С. И. Садыкхадзе, ДАН, 85, 1297 (1952). ² А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, ЖОХ, 6 (1956). ³ F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold, R. E. van Strien, J. Am. Chem. Soc., 69, 1551 (1945). ⁴ А. Л. Клебanskiй, М. М. Денисова, ЖОХ, 17, 703 (1947); R. E. Foster, R. S. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., 70, 2303 (1948). A. C. Pope, R. W. Schmitz, J. Am. Chem. Soc., 72, 3056 (1950).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и В. Н. АНДРОНОВ

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ РЯДА ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОР И ФТОРИСТЫЙ БОР

Каталитическое алкилирование ароматических углеводородов олефинами до настоящего времени является одним из важнейших процессов переработки ароматических углеводородов. Из ароматических углеводородов в промышленности обычно подвергают алкилированию бензол этиленом и пропиленом.

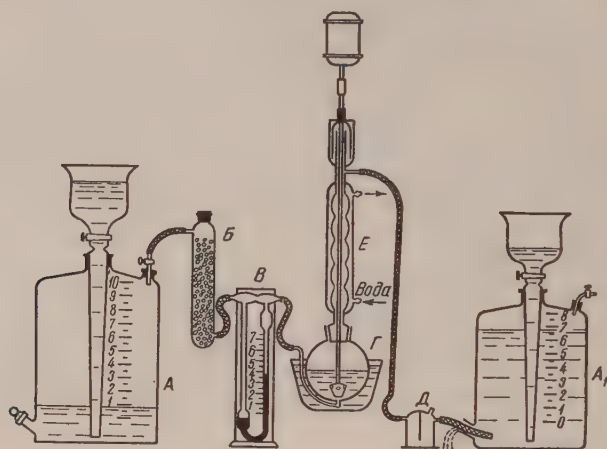


Рис. 1. Прибор для алкилирования бензола олефинами

За последнее время предложено большое количество катализаторов для алкилирования бензола олефинами. Среди этих катализаторов особое значение получили соединения фтористого бора с различными веществами ⁽¹⁾.

Фосфорная и серная кислоты, обычно применяемые в промышленности для алкилирования бензола пропиленом, не вызывают реакции алкилирования бензола этиленом. Алкилирование бензола этиленом обычно производится в присутствии хлористого алюминия ⁽²⁾. Кроме того, для этой цели был предложен ряд катализаторов на основе фтористого бора ^(3, 4).

Авторы этой статьи изучали реакцию алкилирования бензола этиленом в присутствии молекулярных соединений ортофосфорной, монофторфосфорной и дифторфосфорной кислот с фтористым бором. Получение этих катализаторов описано авторами раньше ⁽⁵⁾.

Реакция алкилирования бензола этиленом проводилась в приборе, изображенном на рис. 1.

Этилен из газометра А подавался со скоростью 2 л в 1 час через колонку с хлористым кальцием В в реактор Г. Скорость пропускания газа измерялась реометром В. Перемешивание бензола с катализатором осуществлялось в реакторе Г механической мешалкой, вращающейся со скоростью около 1000 об/мин. Не вошедший в реакцию газ пропускался через холодильник Е и предохранительную склянку Д и собирался в газометре А₁.

Для реакции алкилирования применялся бензол, выкипающий в пределах 79,5—80,5°, с удельным весом $d_4^{20} = 0,8721$ и показателем преломления $n_D^{20} = 1,4992$. Бензол высушивался над металлическим натрием.

Для каждого опыта бралось 40 мл катализатора. 156 г бензола и 22 л этилена. Этилен подавался в реактор со скоростью 2 л/час. Опыты проводились при комнатной температуре.

Результаты опытов по алкилированию бензола этиленом в присутствии молекулярных соединений фосфорной, монофторфосфорной и дифторфосфорной кислот с фтористым бором приведены в табл. 1.

Таблица 1

Алкилирование бензола этиленом в присутствии ряда катализатора

Катализатор	Конверсия этилена, %	Получено алкилата, г	Фракционный состав алкилата, вес. %				
			90—134°	134—138°	138—178°	178—184°	остаток
$H_3PO_4 \cdot BF_3$	52,3	58	4,7	77,9	—	—	17,4
$HPO_2F_2 \cdot 0,5BF_3$	66,0	60	3,7	76,0	3,1	8,0	9,2
$H_2PO_3F \cdot BF_3$	95,5	87	3,0	75,6	1,9	11,3	8,2

В начале опытов со всеми изученными катализаторами этилен полностью вступал в реакцию. По мере работы катализаторов конверсия этилена постепенно падала. Особенно резкое уменьшение конверсии этилена наблюдалось в опытах, проведенных в присутствии молекулярного соединения ортофосфорной кислоты с фтористым бором.

Из табл. 1 видно, что основным продуктом реакции алкилирования бензола этиленом был этилбензол. Наилучший выход алкилата был получен при применении в качестве катализатора монофторфосфорной кислоты, насыщенной фтористым бором. В присутствии молекулярного соединения дифторфосфорной кислоты с фтористым бором выход алкилата был ниже, по-видимому, вследствие того что эта кислота присоединяет меньшее количество фтористого бора, чем монофторфосфорная кислота.

С увеличением выхода алкилата, а следовательно, и активности катализатора, количество фракции моноалкилата несколько уменьшалось. Такое уменьшение количества моноалкилата объясняется увеличением конверсии этилена, что в итоге приводило к уменьшению молярного отношения бензола к этилену.

Основные свойства полученных нами фракций этилбензола, вместе с константами чистого этилбензола, приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при алкилировании бензола этиленом в присутствии ряда фосфорных кислот, содержащих фтор и фтористый бор, получается довольно чистый этилбензол, не содержащий примесей ненасыщенных соединений.

Авторами этой статьи была сконструирована установка для оценки каталитической активности ряда фосфорных кислот, содержащих фтор и фтористый бор, в реакции алкилирования бензола этиленом. Активность катализаторов определялась по изменению скорости взаимодействия бензола с этиленом с изменением состава катализатора. Установка напоминает прибор для определения водородного числа.

Схема установки приведена на рис. 2. В обычную «утку» для определения водородного числа (А) загружалось 10 мл бензола и 5 мл катализатора. Затем бюретка емкостью 100 мл из газометра В наполнялась этиленом,

Таблица 2

Основные свойства фракций этилбензола

	Фракция этилбензола	Чистый этилбензол
Температура кипения, °С	134—138	136,10
Удельный вес (d_4^{20})	0,8671	0,8670
Показатель преломления (n_D^{20})	1,4961	1,4959
Молекулярный вес	105,5	106,16
Бромное число	0	—

для этого бюретка одним трехходовым краном соединялась с газометром Б, а другим—с резиновой трубкой, отводящей вытесненную воду в канализацию

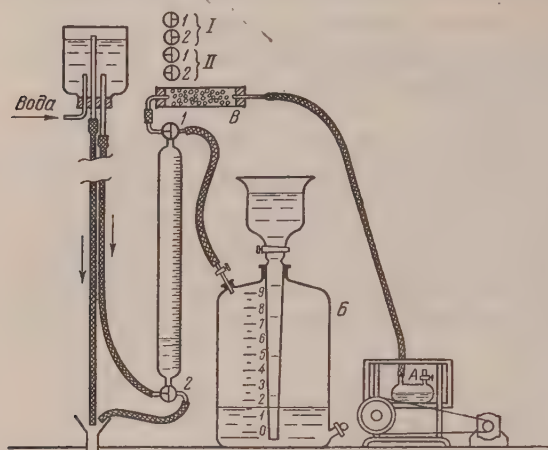


Рис. 2. Прибор для определения конверсии этилена в реакции алкилирования бензола этиленом

с помощью которой в бюретке поддерживалось давление, равное примерно 100 мм рт. ст. Затем включался электромотор качалки и через каждые 2 мин. отмечалось поглощение этилена бензолом.

Результаты опытов по определению конверсии этилена в реакции алкилирования бензола этиленом в присутствии молекулярных соединений ортофосфорной, монофторфосфорной и дифторфосфорной кислот с фтористым бором приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что в опыте, проведенном в присутствии ортофосфорной кислоты, активированной фтористым бором, в течение 10 мин. вступило в реакцию 21 мл этилена, тогда как в присутствии монофторфосфорной дифторфосфорной кислот, насыщенных фтористым бором, за тот же промежуток времени прореагировало соответственно 56 и 50 мл этилена.

Результаты опытов по алкилированию бензола этиленом и по определению скорости взаимодействия бензола с этиленом в присутствии ряда фосфорных кислот, содержащих фтор и фтористый бор, свидетельствуют о том, что из изученных кислот наиболее активным катализатором в реакции алкилирования бензола этиленом является монофторфосфорная кислота, насыщенная фтористым бором. Изученные нами катализаторы алкилирования бензола этиленом можно расположить в порядке убывания из каталитической активности в следующий ряд:



Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949. ² E. L. Cline, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 49, 3153 (1927). ³ V. N. Ipatieff, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., 58, 2339 (1936). ⁴ Ам. пат. 2376119, 15 V 1945. ⁵ А. В. Топчиев, В. Н. Андронов, ДАН, 111, № 2 (1956).

(краны 1 и 2 в положении I). Далее трехходовые краны 1 и 2 переключались в положение II, причем в бюретке создавалось давление за счет склянки с водой, смонтированной на высоте 1,5 м от нижнего уровня бюретки. Для вытеснения воздуха из прибора через «утку» пропусклось несколько бюреток этилена, причем этилен предварительно просушивался хлористым кальцием в трубке В. После вытеснения воздуха из прибора бюретка вновь наполнялась этиленом и при закрытом кране «утки» соединялась с трехходовыми кранами с «уткой» и склянкой с водой.

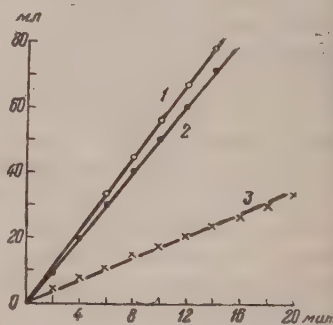


Рис. 3. Конверсия этилена при алкилировании бензола этиленом в присутствии катализаторов: 1— $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{BF}_3$, 2— $\text{HPO}_2\text{F}_2 \cdot 0,5\text{BF}_3$, 3— $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$.

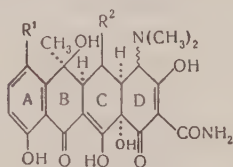
Член-корреспондент АН СССР М. М. ШЕМЯКИН, М. Н. КОЛОСОВ,
М. Г. КАРАПЕТЯН и Е. С. ЧАМАН

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ СИНТЕЗА ТЕТРАЦИКЛИНОВ

Антибиотики группы тетрациклинов — тетрациклин (Ia) ^(1, 2), тетра-
мицин (Iб) ⁽³⁾, ауреомицин (Iв) ^(2, 4, 5) и бромтетрациклин (Iг) ⁽⁶⁾ пред-
ставляют значительный интерес и привлекают внимание исследователей
благодаря своей высокой антимикробной активности и низкой токсичности.

Однако, несмотря на большое число работ, посвященных тетрациклиновым антибиотикам, до сих пор не только не осуществлен синтез их специфической кольцевой системы, но и не разработаны методы получения более простых веществ, имеющих характерные для тетрациклинов группировки. При рассмотрении возможных путей синтеза тетрациклинов представляются перспективными такие направления, согласно которым необходимые заместители и функциональные группы вводятся в молекулу постепенно, по мере построения гидронафтаценового скелета. Кроме того, желательно осуществлять построение кольца D при уже достаточно подготовленной трициклической системе ABC, имеющей такое же пространственное строение, как и соответствующая часть молекул тетрациклинов.

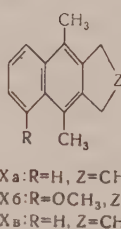
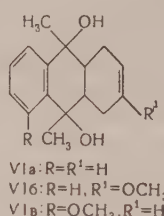
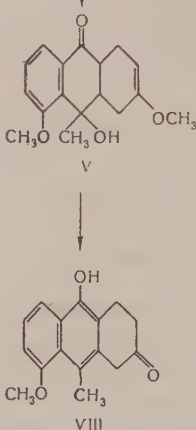
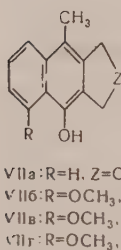
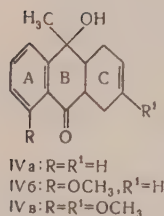
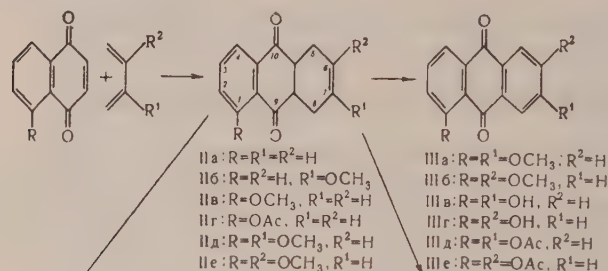
В связи с этим мы предприняли синтез трициклических соединений типа (IV), обладающих сходным с тетрациклинами строением колец A и B и имеющих в кольце C такие группировки, с помощью которых можно было бы затем осуществить построение кольца D. Избранный нами путь синтеза такого рода соединений заключается в конденсации 1,4-нафтохинонов с бутадиеном или его производными с последующим превращением образующихся дикетонов (II) в соединения типа (IV) в результате избирательного взаимодействия одной из их карбонильных групп с CH_3MgJ . Первая стадия синтеза (диеновая конденсация) протекает с высокими выходами при нагревании нафтохинонов с избытком диена при 100°. Так, при 4-часовом нагревании нафтохинона с 2-метоксибутадиеном в спирте образуется с выходом 88% соединение (IIб) (т. пл. 143—144° (из бензола). Найдено %: C 74,08; H 5,93. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: C 74,36; H 5,82), при 1,5-час. нагревании 5-метоксинафтохинона со спиртовым раствором бутадиена с выходом 91% получается аддукт (IIв) (т. пл. 92—93° (из спирта), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 229, 336 мμ (lg ε 4,41; 3,73). Найдено %: C 74,49; H 5,89. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено %: C 74,36; H 5,82), а из 5-ацетоксинафтохинона и бутадиена в аналогичных условиях с выходом 91% образуется дикетон (IIг), существующий в двух кристаллических модификациях (α и β)*. (α-Форма т. пл. 113,5—114,5° (из спирта). Найдено %: C 71,50; H 5,11. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено %: C 71,10; H 5,22. β-Форма т. пл. 135,5—136,5° (из спирта), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 223, 245, 307 мμ (lg ε 4,44; 3,91; 3,37). Найдено %: C 71,29; H 5,20). Конденсацию 5-метоксинафтохинона с 2-метоксибутадиеном необходимо проводить в абс. бензоле в атмосфере CO_2 (100°, 12 час.). Образующуюся смесь изомерных аддуктов (выход 94%) разделяют дробной кристаллизацией из бензола. Один из изомеров, (IIд), получается с вы-



- Ia: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$
Iб: $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{OH}$
Iв: $\text{R}^1=\text{Cl}$, $\text{R}^2=\text{H}$
Iг: $\text{R}^1=\text{Br}$, $\text{R}^2=\text{H}$

* α-Форма метастабильна; в расплаве или в растворе она легко превращается в устойчивую β-форму.

ходом 55% (т. пл. 144—145° (из бензола), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 227, 338 мμ (lg ε 4,32; 3,70). Найдено %: С 70,72; Н 6,13. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено %: С 70,57; Н 5,92), а второй изомер (IIe) — с выходом 15% (т. пл. 141—143° (из бензола), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 227, 338 мμ (lg ε 4,33; 3,72). Найдено %: С 70,59; Н 5,87).



Строение аддуктов (IIд) и (IIе) было установлено их окислением O_2 в щелочном спиртовом растворе до диметоксидантрахинонов (IIIа) (т. пл. 192,2—192,6°) и (IIIб) (т. пл. 189,5—189,9°), которые были затем гидролизованы 78%-й H_2SO_4 (160°, 30 мин.) до диоксидантрахинонов (IIIв) (т. пл. 293—294°) и (IIIг) (т. пл. 281,5—282,5°), охарактеризованных в виде диацетильных производных (IIIд) (т. пл. 197—198°) и (IIIе) (т. пл. 204—205°) (ср. (?)).*

Осуществление второй стадии синтеза, т. е. избирательного превращения кетогруппы, находящейся в положении 10, в третичную метилкарбинольную группу связано с рядом трудностей вследствие

наличия в молекуле двух реакционноспособных карбонильных групп и склонности аддуктов типа (II) изомеризовываться под влиянием энолизующих агентов в производные дигидроантрагидрохинона.

В связи с этим реакцией следует проводить путем прибавления эфирного раствора йодмагнийметила (избыток не более 25%) к охлаждаемому бензольному раствору аддукта (II). В таких оптимальных условиях дикетон (IIa) (его получение см. ⁽⁹⁾) превращается в кетол (IVa) с выходом 70% (т. пл. 135—137° (из спирта), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 248, 291 мμ (lg ε 3,95; 3,28). Найдено: С 79,24%; Н 6,76%; $N_{\text{акт.}}$ 1,07. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено: С 78,90%; Н 7,07%; $N_{\text{акт.}}$ 1,00), аддукт (IIв) образует кетол (IVб) с выходом 12% (т. пл. 194—196° (из 50%-го спирта), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 256, 317 мμ (lg ε 3,86; 3,68). Найдено: С 74,35%; Н 7,11%; $N_{\text{акт.}}$ 1,05. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено: С 74,39%; Н 7,02%; $N_{\text{акт.}}$ 1,00), а из соединения (IIд) получается смесь двух изомерных кетоспиртов (IVв) и (V); первым выкристаллизовывается (IVв) (выход 12%, т. пл. 191—193° (из бензола). Найдено: С 71,09%; Н 6,78%; $N_{\text{акт.}}$ 0,95. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено: С 70,82%; Н 6,99%; $N_{\text{акт.}}$ 1,00), а затем — его изомер (V) (выход 49%, т. пл. 137,5—138,5° (из спирта). Найдено: С 71,14%; Н 7,05%; $N_{\text{акт.}}$ 1,01)**.

Для определения положения метилкарбинольной группы кетола (IVб),

* В этой части исследований принимал участие В. Я. Родионов.

** Во всех этих случаях наряду с кетолами (IV) и (V) в небольшом количестве получаются соответствующие дигидроантрахиноны, образующиеся в результате изомеризации и последующего окисления исходных аддуктов (II).

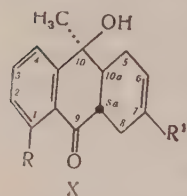
Vb) и (V) были превращены (условия реакции см. дальше) в 1,9- и 10-оксиметоксигидроантрацены (VIIб), (VIIв) и (VIII). При исследовании инфракрасных спектров соединения (VIIв) и полученного из VIIб) дигидропроизводного (VIIг) было обнаружено ⁽¹⁰⁾ смещение и азмытые полосы группы OH, характерное для соединений с внутри-молекулярной водородной связью —O(CH₃)...HO— (таких как 1,8-оксиметоксинафталин и др.), вследствие чего этим веществам должно быть приписано строение производных 1,9-оксиметоксигидроантрацена; частота колебаний группы OH у соединения (VIII) полностью соответствовала частоте OH у 1,5-оксиметоксинафталина. Необходимо также отметить, что почти полная тождественность ультрафиолетовых спектров соединения VIIб) и его дигидропроизводного (VIIг) (спектры см. дальше) свидетельствует о том, что двойная связь в VIIб) не сопряжена с ароматической системой и, следовательно, все превращения аддуктов типа (II) не сопровождаются миграцией двойной связи из положения 6,7.

Возвращаясь к реакции взаимодействия аддуктов (II) с йодмагниймглом, следует отметить, что при значительном избытке CH₃MgJ и обратном порядке смешения реагентов, т. е. при прибавлении аддукта к магнийорганическому соединению, главными продуктами реакции становятся гликоли типа (VI). Например, из аддукта (IIa) получается гликоль (VIa), дегидратирующийся затем до диметилдигидроантрацена (IXa) (т. пл. 166—167° (из бензола), λ_{макс} (в спирте) 238, 260, 285, 297 мμ (lg ε 4,78; 3,53; 3,76; 3,80). Найдено %: C 92,52; H 7,63. C₁₆H₁₆. Вычислено %: C 92,25; H 7,75), из аддукта (IIб) с выходом 40% образуется гликоль (VIб) (т. пл. 171—172° (из метанола). Найдено %: C 74,50; H 8,12. C₁₇H₂₂O₃. Вычислено %: C 74,42; H 8,08), а дикетон (IIв) превращается с выходом 49% в гликоль (VIв) (т. пл. 139—140° (из 50%-го спирта), λ_{макс} (в спирте) 272, 279 мμ (lg ε 3,22; 3,22). Найдено: C 74,30%; H 8,12%; N_{акт.} 1,89. C₁₇H₂₂O₃. Вычислено: C 74,42%; H 8,08%; N_{акт.} 2,00).

В противоположность дикетонам (II), кетоны (IV) и (V), а также гликоли (VI) вполне устойчивы по отношению к щелочам. Это безусловно показывает, что они имеют наиболее стабильное, т. е. транс-сочленение колец В и С (ср. поведение цис- и транс-α-декалонов ⁽¹¹⁾). Следовательно, при образовании этих кетонов из аддуктов (II) происходит полимеризация одного из асимметрических центров (C_{3a} или C_{10a}), так как исходные аддукты, согласно правилу Альдера, должны иметь цис-конфигурацию. Что касается третьего асимметрического центра (C₁₀), то его конфигурация может быть установлена на основании принципа пространственного контроля асимметрической индукции ⁽¹²⁾, согласно которому метильная группа при C₁₀ должна находиться в cis-положении к атому водорода при C_{10a}. Таким образом, кетоны типа (IV), очевидно, имеют пространственное строение (X), полностью соответствующее конфигурации природных тетрациклиновых антибиотиков (I) ^(3,4). Это подтверждается еще и тем, что кетоны типа (IV) подвергаются кислотной дегидратации в тех же условиях и с такой же легкостью (см. ниже), как и тетрациклины (I); поскольку легкость этих превращений определяется пространственным взаиморасположением отщепляющихся групп, одинаковое поведение кетонов (IV) и тетрациклинов (I) с несомненностью свидетельствует об идентичности конфигураций соответствующих участков их молекул.

Будучи устойчивыми к щелочам, кетоны (IV) и (V), а также гликоли (VI) очень чувствительны к действию кислотных агентов. При нагревании этих соединений с конц. водноспиртовой HCl (60°, 20—30 мин.) происходит их дегидратация, сопровождающаяся ароматизацией кольца В, в результате чего образуются производные ди- и тетрагидроантрацена. Так, кетон (IVa) дегидратируется до дигидроантрола (VIIa) (выход 83%, т. пл. 117—119° (из петролейного эфира). Найдено: C 85,43%; H 6,85%; N_{акт.} 1,09. C₁₆H₁₄O. Вычислено: C 85,68%; H 6,66%; N_{акт.} 1,00. Ацетат,

пл. 153—156° (из спирта). Найдено %: С 81,16; Н 6,37. $C_{17}H_{18}O$. Вычислено %: С 80,93; Н 6,39. Метилловый эфир, т. пл. 97—99° (из спирта) $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 236, 288, 297 м μ ($\lg \epsilon$ 4,65; 3,75; 3,79). Найдено %: С 85,64; Н 7,16. $C_{18}H_{18}O$. Вычислено %: С 85,66; Н 7,26). Аналогично ведет себя кетол (IVб), превращающийся в дигидроантрол (VIIб) (выход 96%, т. пл. 115—116° (из гептана), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 241, 311, 324, 339 м μ ($\lg \epsilon$ 4,60; 3,88; 3,91; 3,93). Найдено: С 80,20%; Н 6,68%, $N_{\text{акт}}$ 0,96. $C_{16}H_{16}O_2$. Вычислено: С 79,97%; Н 6,71%; $N_{\text{акт}}$ 1,00. Дигидропроизвод-



ное (VIIг) т. пл. 107,5—108° (из спирта), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 237, 312, 324, 339 м μ ($\lg \epsilon$ 4,55; 3,86; 3,89; 3,90). Найдено С 79,33%; Н 7,55%; $N_{\text{акт}}$ 0,97. $C_{16}H_{18}O_2$. Вычислено С 79,30%; Н 7,49%; $N_{\text{акт}}$ 1,00). Подобно кетолам (IV) гликоль (VIв) тоже легко дегидратируется, образуя дигидроантрацен (IXб) (выход 90%, т. пл. 115—115,5° (из бензола), $\lambda_{\text{макс}}$ (в спирте) 241, 296, 306, 319, 333 м μ ($\lg \epsilon$ 4,59; 3,85; 3,92; 3,78; 3,49). Найдено %: С 85,21; Н 7,66. $C_{17}H_{18}O$. Вычислено %: С 85,68; Н 7,61).

Кетоспирты и гликоли, являющиеся эфирами энолов (соединения IVв и VIб), при нагревании с HCl в указанных выше условиях одновременно и дегидратируются и гидролизуются, образуя соответствующие кетон-тетрагидроантраценового ряда. Так, кетол (IVв) превращается в кетотетрагидроантрол (VIIв) (выход 75%, т. пл. 136—137° (из спирта). Найдено %: С 74,87; Н 6,32. $C_{16}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 74,99; Н 6,28). Кетол (V) образует изомерный соединению (VII в) кетотетрагидроантрол (VIII) (выход 90%, т. пл. 170—173°) (из спирта). Найдено: С 75,30%; Н 6,19%; $N_{\text{акт}}$ 1,02), а из гликоля (VI б) получается кетотетрагидроантрацен (IX в) (выход 94%, т. пл. 120—121° (из бензола)).

Однако в более мягких условиях (встряхивание эфирного раствора вещества с 1—2%-й HCl при 20°) удается избирательно гидролизовать метоксильную группу кольца С, не затрагивая третичных гидроксильных групп кольца В; при этом, например, из гликоля (VIб) наряду с небольшим количеством (10—12%) тетрагидроантраценового кетона (IXв) образуется 2-кето-9,10-диокси-9,10-диметил-1,2,3,4,4а,9,9а,10-октагидроантрацен (выход 53%, т. пл. 135—136° (из бензола). Найдено: С 73,86%; Н 8,01%. $N_{\text{акт}}$ 2,06. $C_{16}H_{20}O_3$. Вычислено: С 73,82%; Н 7,73%; $N_{\text{акт}}$ 2,00).

Таким образом, разработанный нами путь синтеза позволяет из легкодоступных 1,4-нафтохинонов в два этапа получать трициклические кетоны типа (IV), имеющие такое же пространственное строение, что и природные тетрациклиновые антибиотики. Наличие у этих кетолов в кольце С реакционноспособной двойной связи или карбонильной группы создает потенциальную возможность дальнейшего введения заместителей, а затем и построения четвертого кольца тетрациклинов.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
18 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. P. Minieri, M. C. Firman et al., *Antibiotics Annual*, 81 (1953—1954); A. Gourevitch, J. Lein, *Am. nat.* 2712517; *Chem. Abstr.*, 49, 14278d (1955); J. H. Boothe, J. Morton et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4621 (1953); L. H. Conover, W. T. Moreland et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4622 (1953). ² A. C. R. Stephens, L. H. Conover et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3568 (1954). ³ F. A. Hochstein, C. R. Stephens et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5455 (1953); M. М. Шемякин, Л. А. Щукина, *ДАН*, 89, 499 (1953). ⁴ C. W. Waller, B. L. Hutchings et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4981 (1952). ⁵ B. L. Hutchings, C. W. Waller et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3710, 4978—4981 (1952); Huang Yao-Tseng, Ting Hung-Shiun et al., *Acta Chimica Sinica*, 21, 132, 142, 151 (1955). ⁶ A. Gourevitch et al., *Antibiot. and Chemotherap.*, 5, 448 (1955); P. Sensi et al., *Il Farmaco*, 10, 337 (1955). ⁷ DRP 202398 (*Frdl.*, 9, 671); 167699 (*Frdl.*, 8, 266). ⁸ E. Schunck, H. Roemer, *Ber.*, 10, 1225 (1877); 11, 969 (1878); ⁹ O. Diels, K. Alder, *Lieb. Ann.*, 460, 93 (1928); *Ber.*, 62, 2337 (1929). ¹⁰ Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин и др., *ДАН*, 108, 672 (1956). ¹¹ W. H. ückel, E. Brinkmann, *Lieb. Ann.*, 441, 21 (1925). ¹² D. J. Cram, F. A. Abdelhazef, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5828 (1952).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ и А. В. КИСЕЛЕВ

ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАФИТЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 29 VI 1956)

Теоретические расчеты энергии адсорбционной связи могут быть проверены на опыте путем сопоставления с измеренными в калориметре теплотами адсорбции. Они имеют важное практическое значение для понимания и решения вопросов, возникающих при адсорбционном хроматографическом разделении, в частности смесей углеводородов. Наиболее простым путем является адсорбция углеводородов на поверхности атомных решеток, например, на графите.

Калориметрические измерения дифференциальных теплот адсорбции углеводородов на графитированных сажах произведены в немногих работах, именно в лаборатории Биба ⁽¹⁾ для 1-бутена и *n*-бутана и в нашей лаборатории для *n*-пентана, *n*-гексана ⁽²⁾, *n*-гептана и бензола ⁽³⁾. Поэтому теоретические расчеты энергии адсорбционной связи мы сделали для них и лишь немногих других углеводородов. Мы сделали попытку выяснить влияние на энергию адсорбции следующих факторов: 1) удлинения углеродной цепи *n*-алканов; 2) разветвления цепи в изоалканах; 3) замыкания цепи в нафеновые циклы; 4) двойной связи и 5) ароматического кольца. Расчеты были сделаны для следующих углеводородов: *n*-бутан — 1-бутен; *n*-пентан — неопентан — циклопентан — 1-пентен; *n*-гексан — 1-гексен — бензол; *n*-гептан.

1. Способы расчета энергии адсорбционной связи. Мы использовали метод расчета энергии адсорбции сложных молекул, примененный в работе ⁽²⁾ для *n*-алканов на базисной плоскости графита. Молекула углеводорода при таком расчете разбивается на звенья, и находится энергия взаимодействия каждого звена со всеми атомами решетки в различных взаимных положениях при равновесных расстояниях r_0 . Суммирование по звеньям при их равноценности (например, группы CH_2 в *n*-алканах и в циклопентане) облегчается аддитивными свойствами поляризуемости и диамагнитной восприимчивости углеводородов. Взаимодействие данного звена со всей решеткой учитывается суммированием по 100 ближайшим атомам решетки, как в ⁽⁴⁾, и интегрированием по остальному объему кристалла ⁽²⁾:

$$\Phi = -C \left[\sum \left(\frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2r^{12}} \right) + \frac{\pi v}{6(r')^3} \right] = -Cf(r, r_0). \quad (1)$$

Константа притяжения рассчитывается для дисперсионных взаимодействий по квантово-механической формуле Кирквуда

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha}{\alpha_1 \chi_1 + \alpha \chi}, \quad (2)$$

где m — масса электрона, c — скорость света, α_1 , χ_1 и α , χ — поляризуемости и диамагнитные восприимчивости взаимодействующих центров*.

* Расчет константы C по формуле Лондона через α и потенциал ионизации дает худшие результаты в соответствии с более грубым приближением, делаемым при выводе этой формулы.

Величина r в (1) представляет расстояние между взаимодействующими частями, величина r_0 полагается равной сумме половины межплоскостного расстояния в решетке графита $1,70 \text{ \AA}$ и ван-дер-ваальсового радиуса звена молекулы (например, в случае плоско ориентированных молекул n -алканов $2,0 \text{ \AA}$ и молекулы бензола $1,85 \text{ \AA}$ ⁽⁵⁾). От $r' = 8,5 \text{ \AA}$ производится интегрирование, причем ν — число атомов углерода в 1 см^3 графита; этот последний член составляет всего около 4% от всей величины $f(r, r_0)$. Произведенный в работе ⁽²⁾ расчет показал, что при изменении r на $0,05 \text{ \AA}$ (возможная погрешность величины r_0) Φ меняется примерно на 5%. Молекулы углеводов на поверхности графита при обычных температурах образуют подвижные слои, поэтому в расчетах приняты значения Φ , средние для разных положений звеньев молекулы относительно атомов решетки.

Свойства звеньев молекулы адсорбата сказываются на величинах r_0 и C . Для адсорбции на базисной плоскости решетки графита ($\alpha_1 = 0,937 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ и $\chi_1 = 10,54 \cdot 10^{-30} \text{ см}^3$ ⁽⁴⁾)

$$C = -6,58 \cdot 10^{-17} \frac{\alpha}{\alpha/\chi - 0,888 \cdot 10^5} \frac{\text{ккал} \cdot \text{см}^6}{\text{моль}}, \quad (3)$$

где α и χ — поляризуемость и диамагнитная восприимчивость углеводов или его звена. Для углеводов сложного строения энергия взаимодействия рассчитывается суммированием по звеньям

$$\Phi = \sum \Phi_i = \sum C_i f(r, r_{0i}). \quad (4)$$

2. Энергия адсорбции n -алканов и влияние удлинения цепи. Эта задача была решена в виде линейной зависимости Φ от числа атомов углерода в молекуле n ⁽²⁾

$$\begin{aligned} -\Phi &= [2C_{\text{CH}_3} + (n-2)C_{\text{CH}_2}] f(r, r_0 = 3,7 \text{ \AA}) = \\ &= [2(C_{\text{CH}_3} - C_{\text{CH}_2}) + nC_{\text{CH}_2}] f(r, r_0 = 3,7 \text{ \AA}) = 0,9 + 1,85n \text{ ккал/моль}. \end{aligned} \quad (5)$$

3. Энергия адсорбции изоалкана. Здесь основным фактором является удаление части звеньев молекулы от поверхности адсорбента. Мы произвели расчет для симметричной молекулы неопентана. Для трех групп CH_3 $r_0 = 3,7 \text{ \AA}$ как и для n -алканов*, для четвертичного атома углерода и особенно для четвертой группы CH_3 r_0 больше. Для каждого r_0 было рассчитано значение $f(r, r_0)$. Исходя из аддитивности α и χ мы разбили молекулу неопентана на эти звенья и для каждого из них определили величину константы C_i и Φ_i . Энергия, в силу увеличения r_0 , для части звеньев значительно меньше, чем у n -алканов, что и позволяет производить их хроматографическое разделение на углях.

4. Энергия адсорбции циклопентана. Эта молекула плоская и ориентируется параллельно поверхности адсорбента, поэтому все 5 групп CH_2 равноценны, и r_0 для них одинаково и равно $3,7 \text{ \AA}$. Энергия адсорбции циклопентана меньше, чем n -пентана, но значительно больше, чем неопентана.

5. Энергия адсорбции α -моноолефинов. В этом случае при $r_0 = 3,7 \text{ \AA}$ для насыщенной части молекулы и $r_0 = 3,6 \text{ \AA}$ у двойной связи расчет дает несколько меньшие величины, чем для соответствующих n -алканов. Зависимость от n дается уравнением

$$-\Phi = 0,1 + 1,85 n \text{ ккал/моль}. \quad (6)$$

6. Энергия адсорбции бензола. В этом случае $r_0 = 3,55 \text{ \AA}$, однако меньшие средние значения α и χ приводят к тому, что энергия адсорбции

* Величина r_0 здесь возможно несколько иная, чем для n -алканов.

бции бензола на графите меньше, чем *n*-алкана, содержащего также 6 атомов углерода в молекуле. Поэтому для выделения ароматических и непредельных углеводородов применять графитовые тела нецелесообразно. Следует использовать способность этих углеводородов образовывать π -комплексы с протонными кислотами, т. е. применять кислые адсорбенты (силикагели, алюмосиликагели) ⁽⁶⁾, которые и дают в действительности хорошее выделение этих углеводородов.

7. Возможные погрешности и необходимые уточнения. Константа отталкивания рассчитывалась из условия минимума потенциала взаимодействия с одним атомом адсорбента. Учет взаимодействия со всей решеткой увеличивает ее и несколько снижает Φ . В расчет принимался лишь диполь-дипольный член в потенциале притяжения неполярных ван-дер-ваальсовых сил и не учитывались квадруполь-дипольный и квадруполь-квадрупольный члены $-\frac{D}{r^8}$ и $-\frac{\varepsilon}{r^{10}}$.

Последним членом при $r_0 \geq 3,5-3,7$ Å можно пренебречь. Подсчет квадруполь-дипольного члена для взаимодействия двух молекул CH_4 при $r = r_0$ показывает, что он составляет 20% от диполь-дипольного ⁽⁷⁾. Учет взаимодействия с решеткой значительно снижает вклад этого члена в общую энергию адсорбции*. Здесь нужны более точные расчеты.

В приведенных расчетах мы принимали средние значения поляризуемостей и магнитных восприимчивостей, так как влияние аддитивности неполярных ван-дер-ваальсовых сил значительно превышает влияние анизотропии ⁽⁸⁾. Если для бензола, обладающего сильной анизотропией этих свойств, принять значения α и χ в направлении, перпендикулярном плоскости кольца ($6,35 \cdot 10^{-24}$ см³ и $189 \cdot 10^{-30}$ см³), то получается величина $S = 3,42 \cdot 10^{-45}$ ккал·см⁶/моль, близкая к величине, рассчитанной через средние значения α и χ , так как изменения α и χ компенсируют друг друга. Вопрос этот требует дальнейшего изучения.

Далее следует учесть энергию адсорбции на призматической плоскости. Расположение атомов углерода на этой плоскости гораздо более редкое. Мы сделали ориентировочный подсчет $f(r, r_0)$ для случая адсорбции на призматической плоскости при $r_0 = 3,7$ Å, причем суммирование было проведено по 65 ближайшим атомам углерода в объеме, находящимся на расстоянии до 9 Å, а расположенные далее атомы учитывались интегрированием. Величина $f(r, r_0)$ составила $1,6 \cdot 10^{-45}$ см⁻⁶, что на 40% меньше соответствующей величины для базисной плоскости, однако, если учесть анизотропию α_1 и χ_1 для графита, то для призматической плоскости получается значительно большая величина константы S , чем для базисной, что приводит к значению Φ , близкому к полученному для базисной плоскости.

8. Сопоставление вычисленных величин энергии адсорбционных взаимодействий с теплотами адсорбции. При сопоставлении энергии молекулярных взаимодействий с термодинамическими величинами возникает ряд трудностей. Для расчета равновесий одной энергии взаимодействия недостаточно — требуется молекулярно-статистическая обработка. Поэтому молекулярный потенциал, в частности адсорбционный потенциал, нельзя непосредственно сравнивать со свободной энергией процесса ⁽⁹⁾. Сравнение с полной энергией, т. е. с теплотой адсорбции, возможно, но с двумя допущениями. Во-первых, приведенные расчеты адсорбционных взаимодействий относятся к элементарным актам, теплота же адсорбции, даже дифференциальная, — величина макроскопическая. Однако опыты показывают, что в значительном интервале заполнения поверхности графитированной сажи дифференциальная теплота адсорбции практически не изменяется, а изотерма адсорбции хорошо описывается уравнением Лэнгмюра ⁽²⁾. Это свидетельствует об однородности поверхности графитированных саж и позволяет

* Для адсорбции на графите величина этого члена значительно меньше величины отталкивательного члена и не компенсирует его, как это было принято в ⁽⁸⁾.

в области не очень больших заполнений принять равноценность элементарных актов. Во-вторых, надо принять, что энергия адсорбционной связи не зависит от температуры; это в случае адсорбции углеводов на графите приблизительно оправдывается. Здесь также нужны дальнейшие исследования.

Таблица 1

Сопоставление вычисленных величин энергии адсорбции — Φ различных углеводов на базисной плоскости графита и величин дифференциальных теплот адсорбции Q_α на графитированных сажах

Углеводы	$r_0, \text{\AA}$	$f(r, r_0) \cdot 10^{-45}$ см ⁻⁵	$\alpha \cdot 10^{24}$ см ³	$\chi \cdot 10^{20}$ см ³	$C \cdot 10^{48}$ ккал·см ³ моль	— Φ ккал моль	Q_α ккал моль
<i>n</i> -Бутан	3,7	2,86	8,12	85,2	2,9	8,3	8,6
1-Бутен	3,7; 3,6	2,98	7,8	68,0	2,51	7,5	8,2
<i>n</i> -Пентан	3,7	2,86	9,95	104,1	3,54	10,1	10,0*
Неопентан:							
3CH_3	3,7	2,86	6,78	71,0	2,41	6,9	8,0
C	4,2	1,75	0,961	12,3	0,379	0,66	
CH_3	5,7	0,59	2,26	23,8	0,809	0,48	
Циклопентан	3,7	2,86	9,10	94,7	3,24	9,3	—
1-Пентен	3,7; 3,6	2,94	9,75	86,8	3,19	9,3	—
<i>n</i> -Гексан	3,7	2,86	11,78	123,0	4,19	12,0	11,9
1-Гексен	3,7; 3,6	2,92	11,55	106,0	3,84	11,2	—
Бензол	3,55	3,20	10,32	92,0	3,37	10,8	10,0
<i>n</i> -Гептан	3,7	2,86	13,61	141,9	4,84	13,8	13,4*

* Теплота адсорбции паров *n*-пентана и *n*-гептана измерена так же, как и в (21) Г. И. Березиным и И. А. Лыгиной совместно с авторами этой работы.

В табл. 1 сопоставлены результаты расчетов энергии адсорбционной связи и значения дифференциальных теплот адсорбции на графитированных сажах.

Из табл. 1 видно, что теоретический расчет дает не только правильные качественные закономерности при переходе от одних углеводов к другим, но и хорошее количественное совпадение с измеренными дифференциальными теплотами адсорбции. Таким образом, энергия адсорбционной связи углеводов с графитом удовлетворительно описывается сделанным теоретическим расчетом.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
19 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Beebe, M. H. Polley, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc., 69, 2294 (1947). ² Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, ЖФХ, 30, 2106 (1956). ³ Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1304. ⁴ R. Bagger, Proc. Roy. Soc. (London), A 161, 476 (1937). ⁵ Л. Паулинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947. ⁶ А. В. Киселев, ДАН, 106, 1044 (1956). ⁷ Н. Margenau, Rev. Mod. Phys., 11, 1 (1939). ⁸ J. De-Boer, Adv. in Coll. Sci., 3, 1 (1950). ⁹ А. В. Киселев, Уч. зап. МГУ, хим., 86, 147 (1946).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Т. БЫКОВ и О. Е. ПРЕСНЯКОВА

**ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 VIII 1956)

Первичный адсорбционный процесс мономолекулярной адсорбции для крупнопористых и непористых адсорбентов определяется главным образом величиной и природой поверхности адсорбента. Завершение сорбционного процесса — полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация или, соответственно, капиллярное расслаивание — находятся в зависимости от пористой структуры адсорбента (1-3). Процесс

Таблица 1

Величины адсорбции α мм/г, полученные в статических и динамических условиях проведения эксперимента

Образцы	По фенолу		По бензиловому спирту		По тимолу	
	статич.	динам.	статич.	динам.	статич.	динам.
КСМ	2,040	2,070	1,740	1,790	1,300	1,170
КСК	1,653	1,500	1,450	1,420	0,945	0,890
173-6	0,690	0,710	0,560	0,571	0,245	0,246
172-6	0,264	0,262	0,264	0,277	0,188	0,117
171-6	0,066	0,052	0,066	0,050	0,033	0,026
55	0,412	0,421	0,351	0,338	0,166	0,135

адсорбции пористыми телами в динамических условиях можно разделить на два периода: «до проскока» и «после проскока» (4). Период «до проскока» характеризуется постоянной скоростью сорбции, в основном процессом мономолекулярной адсорбции. Период «после проскока» характеризуется убывающей скоростью сорбции. Определяющим фактором здесь является внутренняя диффузия, зависящая в большей степени от структуры адсорбента; следовательно, исследуя динамику сорбции, можно получить представление о структуре адсорбента.

Для исследования структуры адсорбентов на основе этой идеи нами был избран метод «молекулярных щупов», предложенный М. М. Дубининым (5, 6), с тем видоизменением, что опыты «молекулярного прощупывания» проводились в динамических условиях при скоростях тока раствора, обеспечивающих установление адсорбционного равновесия. Если при изучении сорбции из растворов статическими методами можно судить о процессе сорбции только по исходным и конечным данным, не имея возможности наблюдать весьма интересные моменты, связанные с кинетикой процесса сорбции, то при переходе к динамическим условиям проведения опытов по форме получаемых «выходных кривых», можно судить о скорости процесса сорбции, а также и о структуре адсорбента.

В качестве «молекулярных щупов» были взяты высокомолекулярные соединения: фенол, бензиловый спирт и тимол (5-метил-2-изопропил-фенол). Растворителем служил четыреххлористый углерод, как индифферентный и лабодсорбирующий растворитель.

Методика исследования. Через слой сорбента, помещенный в хроматографическую колонку, пропускалось адсорбирующееся вещество в растворе четыреххлористого углерода. В наших опытах скорость

протекания раствора не превышала 10—15 мл/час. Слой сорбента имел постоянную высоту 7,5 см. Таким образом мы обеспечивали по возможности постоянные условия проведения эксперимента. Для построения выходной кривой порции раствора, прошедшего через слой сорбента, отбирались для определения содержания в них адсорбируемого вещества регулярно через каждые 0,5 мл. Содержание адсорбируемого вещества в выходящем растворе определялось интерферометрически.

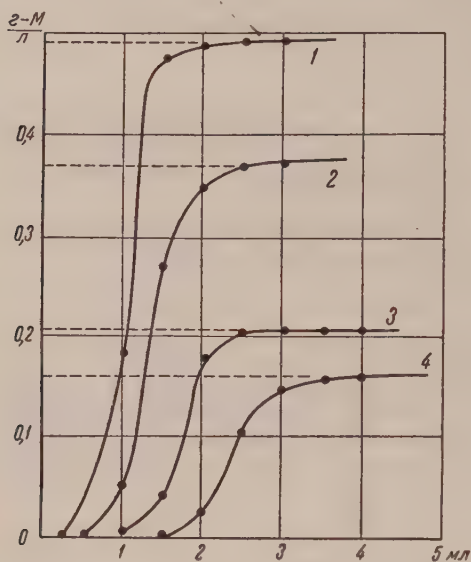


Рис. 1. Выходные кривые для растворов тимолы разных концентраций в CCl_4 на пробе № 55: 1 — 0,49 мМ/л, 2 — 0,359 мМ/л, 3 — 0,208 мМ/л, 4 — 0,161 мМ/л

в табл. 1, они показывают, что в наших динамических опытах, проводимых в стандартных условиях, достигалось адсорбционное равновесие.

Далее необходимо было выяснить влияние концентрации раствора «молекулярного щупа» на форму выходной кривой при прочих стандартных условиях проведения опыта. Нами были получены выходные кривые по раствору тимолы в четыреххлористом углероде на пробе 55 (сульфунит) с изменением концентрации тимолы от 0,161 до 0,495 мМ/л, т. е. в три раза. Площади, ограниченные выходными кривыми и осями координат, практически совпадают, как это видно из рис. 1. Отсюда можно полагать, что при адсорбции из раствора имеет место мономолекулярное покрытие поверхности адсорбента, а по указанным площадям можно определить величины адсорбции и удельной поверхности адсорбентов.

Влияние размеров и формы молекул адсорбируемого вещества, т. е. молекулярных щупов, выявлялось динамическими опытами на избранном адсорбенте. При адсорбции на высокодисперсных телах с увеличением размеров молекул адсорбата происходит уменьшение величины доступной поверхности адсорбента. Установлена обратная линейная зависимость величин адсорбции от величин посадочных площадок молекул адсорбента и от числа атомов углерода в молекуле (рис. 2). Величины посадочных площадей

Результаты изображались графически, причем на оси абсцисс откладывался объем исследуемого раствора, прошедшего через слой сорбента, а на оси ординат — концентрация выходящего раствора, рассчитанная по калибровочной кривой.

Прежде всего необходимо было убедиться в установлении адсорбционного равновесия при динамических опытах. Результаты сравнения величин адсорбции, полученных в динамических и статических условиях эксперимента, приведены

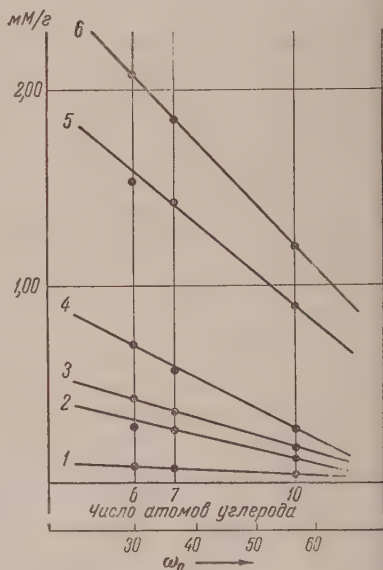


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции от размеров адсорбирующей молекулы. Образцы: 1 — 171-6, 2 — 172-6, 3 — 55, 4 — 173-6, 5 — КСК, 6 — КСМ

док наших «молекулярных шупов» определялись нами по стандартному силикагелю КСК.

Результаты динамических исследований в стандартных условиях по раствору одного из спиртов показывают резкое различие выходных кривых для стандартных силикагелей КСК и КСМ. Площадь, ограниченная выход-

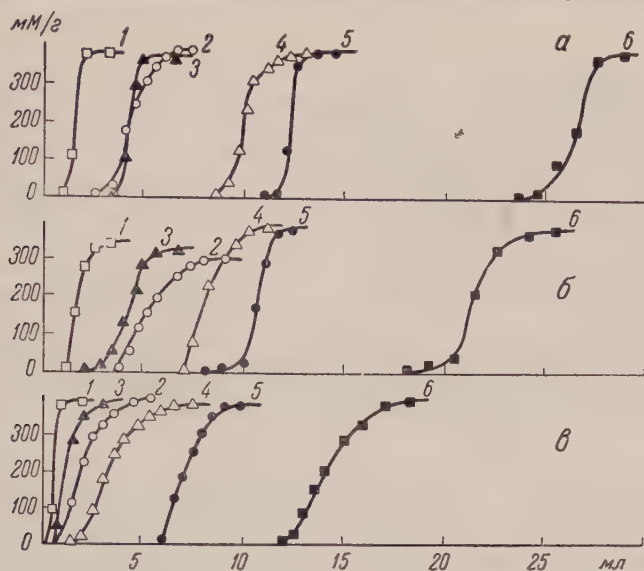


Рис. 3. Выходные кривые по фенолу (а), бензиловому спирту (б) и тимолу (в) в растворе CCl_4 на стандартных силикагелях кривых, см. на рис. 2

ной кривой и координатами — концентрация и объем раствора, пропорциональна величине удельной поверхности и резко различна для эгалонов сравнения (ССК и КСМ), что представлено на рис. 3. Выходные кривые для различных природных сорбентов по своей форме занимают некоторое промежуточное положение.

Методом молекулярных шупов в динамических условиях была исследована пористая структура природных сорбентов Дальнего Востока различного происхождения (32 образца по трем молекулярным шупам). Метод «молекулярных шупов» в динамических условиях проведения опыта может дать количественное представление о пористой структуре адсорбентов. Значение предельной величины адсорбции a_∞ будет складываться из двух факторов: a_1 — величины адсорбции «до проскока» и a_2 — величины адсорбции после «проскока» до полного насыщения

$$a_\infty = a_1 + a_2.$$

Для крупнопористых адсорбентов величина a_1 будет в основном определять их адсорбционную емкость, величина a_2 будет малой. Для мелкопористых адсорбентов при достаточно большом значении a_1 , величина a_2 может быть тоже большой. Величины a_1 и a_2 для ряда природных сорбентов и стандартных силикагелей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение количества адсорбированного вещества (мм/г) до момента проскока (a_1) и от момента проскока до адсорбционного насыщения (a_2) на различных адсорбентах

Адсорбент	По фенолу		По тимолу	
	a_1	a_2	a_1	a_2
КСМ	1,770	0,304	1,008	0,162
КСК	1,420	0,080	0,743	0,147
171	0,042	0,022	0,004	0,022
172	0,262	0,261	0,095	0,069
173	0,624	0,088	0,112	0,134
55	0,351	0,070	0,052	0,083
223	0,274	0,095	0,044	0,058

По форме выходных кривых можно провести классификацию природных сорбентов: например, диатомиты имеют выходные кривые, приближающиеся к крупнопористым сорбентам; губрин — к мелкопористым и т. д. (рис. 4).

Таким образом, из приведенных экспериментальных данных видно, что применение метода «молекулярных щупов» в динамических условиях позволяет:

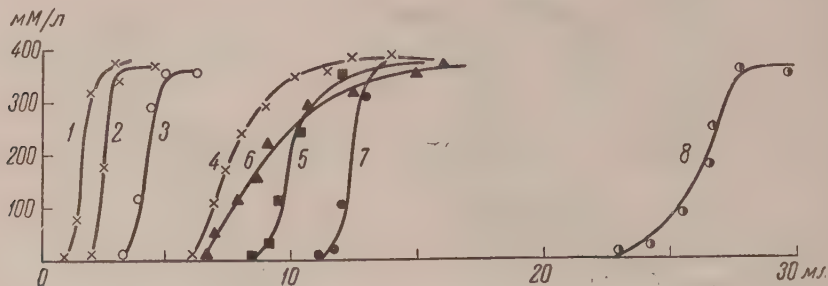


Рис. 4. Выходные кривые по раствору фенола в CCl_4 на диатомитах (1,2), разложенных новых туфах (3—5) и губрине (6). Для сравнения приведены выходные кривые на КСК и КСМ. Образцы: 1 — 345, 2 — 327, 3 — 55, 4 — 172-б, 5 — 173-б, 6 — 304, 7 — КСК, 8 — КСМ

- 1) связать кинетику процесса сорбции с пористой структурой адсорбента;
- 2) применять простую методику динамического опыта с регистрацией концентрации в выходящей струе интерферометрически или рефрактометрически;
- 3) получать представление о структурном типе исследуемого адсорбента и определять его удельную поверхность за весьма малый срок времени, так как динамический опыт длится от двух до четырех часов;
- 4) получать количественное представление о характеристиках пористой структуры адсорбента как слагаемых величинах адсорбции «до проскока» и «после проскока».

Дальневосточный филиал Академии наук СССР
Владивосток

Поступило
25 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, М., 1935.
- ² Г. В. Цицишвили, Д. Н. Барнабашвили, ДАН, **101**, 711 (1955). ³ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, ЖФХ, **29**, 316 (1955). ⁴ П. Г. Романков, Е. Ф. Немет, Тез. докл. научно-технич. конфер. Ленингр. технологич. инст. им. Ленсовета, Л., 1955, стр. 99. ⁵ М. М. Дубинин, Вестн. АН СССР, № 33 (1950). ⁶ М. М. Дубинин, Докл. на 13 Междунар. конгр. по химии, Изд. АН СССР, 1953.

Л. Н. ГУСЕВА и Б. И. ОВЕЧКИН

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ ХРОМА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 6 VIII 1956)

Исследование электрических и термоэлектрических свойств сплавов хрома с кремнием представляет интерес в связи с изысканием материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Хром с кремнием образует ряд химических соединений. Установлен состав и изучена кристаллическая структура соединений: CrSi_2 , CrSi и Cr_3Si (1). Имеются данные о существовании силицидов составов Cr_2Si (2) и Cr_5Si_3 (2, 3). На основании изучения диаграммы состояния методами рентгенографического и микроструктурного анализов нами последние два соединения не обнаружены, и установлена только одна промежуточная фаза между соединениями CrSi и Cr_3Si состава Cr_5Si_3 .

Сведения о термоэлектрических свойствах силицидов хрома отсутствуют, а об электрических свойствах — очень ограничены. В работе (3) приводятся данные по удельному электро-сопротивлению сплавов хрома с кремнием. Авторами применялся кремний, содержащий до 1,3% металлических примесей, поэтому эти данные не могут характеризовать электрические свойства отдельных силицидов.

Нами изучались электрические и термоэлектрические свойства как отдельных силицидов, так и гетерофазных сплавов, богатых кремнием.

Сплавы выплавлялись в кварцевых тиглях под флюсом — хлористым барием, в высокочастотной печи. Исходными материалами служили электролитический рафинированный хром и кремний чистоты 99,8%. Гомогенизационный отжиг проводился при 1100° в течение четырех суток в вакууме с последующей закалкой в воде. Фазовый состав силицидов хрома устанавливался методами рентгенографического и микроструктурного анализов. Свойства измерялись компенсационным методом с применением потенциометра ППТВ-1. Т.э.д.с. измерялась в паре с медью.

Сплав состава Cr_5Si_3 после выплавки был пористым, поэтому измельчался, спрессовывался и спекался, после чего изучались его свойства.

Результаты измерений представлены на рис. 1. Электропроводность сплавов в гетерофазной области от 0 до 40 вес. % Cr незначительно повышается с увеличением содержания хрома и для соединения CrSi_2 составляет около $150 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При появлении в сплавах силицида CrSi (при

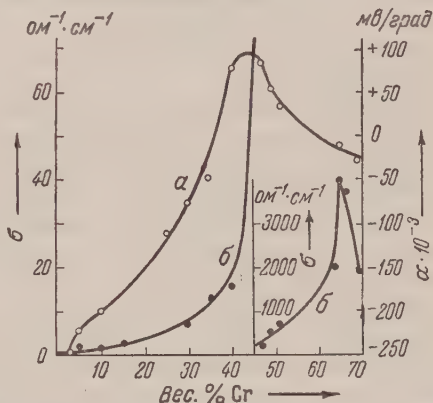


Рис. 1. Термоэлектродвижущая сила α (а) и удельная электропроводность σ (б) закаленных сплавов кремния с хромом

концентрации хрома больше 48 вес.%) электропроводность сплавов резко растет, достигая при 65 вес.% Cr максимального значения $4000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Термоэлектродвижущая сила сплавов также изменяется с составом. При малых концентрациях хрома т.э.д.с. сплавов падает до нуля, далее

Таблица 1

Соединение	CrSi_2	CrSi	Cr_2Si_3	Cr_3Si
Состав вес.% Cr	47,5	65,0	75,4	84,0
$\sigma \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	150	4000	1500	22 000
$\alpha \cdot 10^{-3} \text{ мВ/град}$	+90	-12	-2	—

меняет знак, растет по мере увеличения содержания хрома и достигает максимального положительного знака у сплавов вблизи ординаты соединения CrSi_2 . В области составов, ограниченных силицидами CrSi_2 — CrSi , т.э.д.с. падает до $-12 \cdot 10^{-3} \text{ мВ/град}$.

Термоэлектродвижущая сила

и электропроводность силицида CrSi_2 не зависят от термообработки.

В табл. 1 приводятся данные по электропроводности и т.э.д.с. отдельных силицидов.

Из табл. 1 видно, что только соединение CrSi_2 по величине т.э.д.с. и электропроводности может быть отнесено к соединениям полупроводникового типа; поэтому для него было проведено исследование зависимости электропроводности и т.э.д.с. (в интервале температур от 20 до 600° (см. рис. 2, 3, 4).

Из кривой изменения σ с температурой (рис. 2, б) видно, что до 400° электропроводность CrSi_2 несколько падает. Однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается возрастание электропроводности, что подтверждает полупроводниковые свойства соединения CrSi_2 .

На рис. 3 приводится логарифмическая зависимость электропроводности от температуры, из которой следует, что при низких и высоких температурах электропроводность имеет различный характер. До 400° электропроводность вещества в основном определяется носителями тока примесей, при более

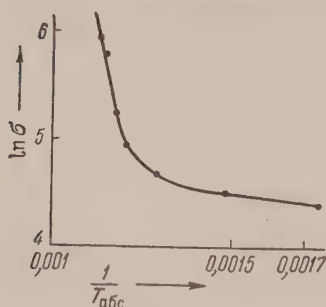


Рис. 3. Зависимость $\ln \sigma$ от $1/T_{\text{абс}}$ для соединения CrSi_2

с температурой от $90 \cdot 10^{-3}$ до $140 \cdot 10^{-3} \text{ мВ/град}$. При переходе в область собственной проводимости она падает до $80 \cdot 10^{-3} \text{ мВ/град}$. при 610° . Характер изменения термоэлектродвижущей силы с температурой отвечает закономерности, выведенной для электронных и дырочных полупроводников (4).

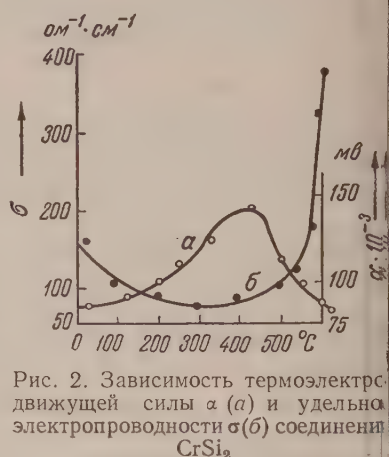


Рис. 2. Зависимость термоэлектродвижущей силы α (а) и удельной электропроводности σ (б) соединения CrSi_2

высоких температурах она осуществляется преимущественно носителями тока основного вещества. Рост электропроводности с температурой в области собственной проводимости происходит по экспоненциальному закону и выражается на графике прямой линией. Ширину запрещенной зоны этого силицида можно определить по величине тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс. Она составляет 1,3 эв

$$\Delta E_{\text{CrSi}_2} \cong 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \cong 113 \text{ эв.}$$

На рис. 3 показана также температурная зависимость α . Термоэлектродвижущая сила в области примесной проводимости растет до $140 \cdot 10^{-3} \text{ мВ/град}$. При переходе в область собственной проводимости она падает до $80 \cdot 10^{-3} \text{ мВ/град}$. при 610° .

Таким образом, изучение электрических и термоэлектрических свойств силицидов хрома показало, что соединениям Cr_3Si , Cr_5Si_3 и CrSi свойственен металлический характер проводимости; соединение CrSi_2 является полупроводником с энергией активации около 1,3 эв.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
31 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В о г е н, Ark. f. Kemi, Miner. och Geol., **11A** (10), 1 (1933). ² Н. Н. К у р н а -
ков, Изв. Сект. физ.-хим. анал., **16**, в. 4, 77 (1948). ³ R. K i f f e r, F. B e n e s o v s k y,
H. S c h r o t h, Zs. f. Metallkunde, **44** (10), 437 (1953). ⁴ А. Ф. И о ф ф е, Полупроводники
в современной физике, Изд. АН СССР, 1954, стр. 201.

С. Ю. ЕЛОВИЧ и В. Н. ПРУСАКОВ

РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ В ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОТ 10^{-1} ДО 10^{-9} н

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 24 IV 1956)

Развитие теоретических исследований в области хроматографии привело к выводу, что процессы хроматографирования зависят как от равновесных физико-химических факторов, так и от явлений переноса. Попытки

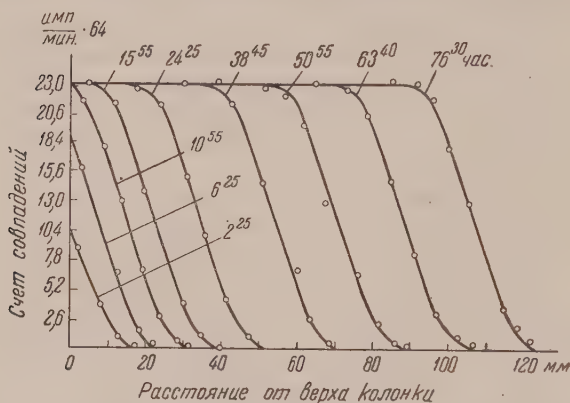


Рис. 1. Динамика сорбции Se из 0,01 н раствора SeCl_3 .
Объемная скорость потока 0,5 мл/см²·мин

методика имела ту особенность, что регистрация движения ионов по колонке производилась радиометрически при помощи схемы совпадений. Так как β -излучение Sr^{89} ($E \sim 1,5$ Мэв) сильно поглощается стеклянными стенками колонки, то мы для этого случая сконструировали колонку со стенками из рентгеновской пленки толщиной 0,1 мм.

В качестве адсорбента нами применялся катионит КУ-2 емкостью 1,9 мг-экв/мл. Катионит имеет одну функциональную группу HSO_3^- .

Нами сначала исследовалась динамика сорбции ионов Sr^{90} и Ce^{144} на колонке, заключавшей 15 г катионита КУ-2 в Н-форме со степенью измельчения 40 меш. Общий ход динамики сорбции на адсорбенте иллюстрируется рис. 1. Как видно, после периода установления фронта иона Ce^{+3} соблюдается режим параллельного переноса. Можно показать, что как для двухвалентного иона Sr^{2+} , так и для трехвалентного иона Ce^{+3} соблюдается известное уравнение Шилова

$$\theta = aL - \tau, \quad (1)$$

где θ — время фильтрации раствора; L — длина использованного слоя адсорбента; τ — время установления фронта. Скорость движения фронта подчиняется уравнению Шилова

$$W = u \frac{C_0}{q_{\text{Me}} + \alpha C_0}. \quad (2)$$

математического решения хроматографических проблем в общем виде приводят к весьма сложным уравнениям, точное решение которых не всегда возможно (1).

В этой работе мы поставили задачу оценить роль явлений переноса при хроматографировании двух- и трехвалентных ионов в интервале концентраций от 10^{-1} до 10^{-9} н.

Такой большой интервал можно было охватить, пользуясь радиоэлементами Ce^{144} и Sr^{90} без носителей. Применяемая нами

Здесь u — линейная скорость протекания раствора; C_0 — концентрация ионов металла в растворе; q_{Me} — адсорбированное количество ионов катиона на 1 мл сменика в отработанном слое; α — объем пустот в слое адсорбента. Таким образом, зная константу ионного обмена ионов Sr^{2+} и Ce^{3+} , мы можем рассчитать скорость движения фронта ионов. Определенная нами константа ионного обмена для $Ce^{3+} - H^+$ равна 2,94, для $Sr^{2+} - H^+$ равна 1,72.

Используя уравнение ионного обмена Никольского

$$q_{Me} = k_Z^Z \frac{f_{Me} C_{Me}}{f_H C_H^Z} q_H^Z \quad (3)$$

(где f — коэффициент активности; C_{Me} , C_H — соответственно, концентрация ионов металла и водорода; q_H — адсорбированное количество ионов водорода; Z — заряд иона), мы можем рассчитать скорость движения фронта иона в условиях равновесия.

В табл. 1 даны результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных.

Данные табл. 1 показывают, что при изменении концентрации ионов металла от 0,005 до 0,1 n и концентрации ионов водорода от 10^{-3} до 1,2 n

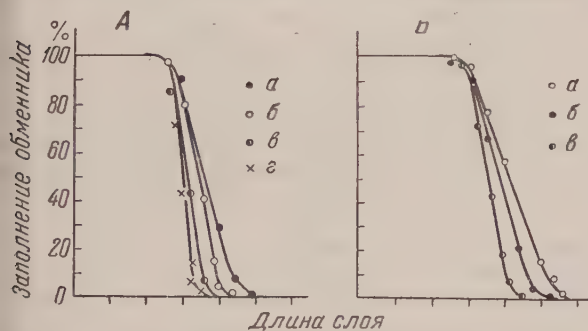


Рис. 2. Влияние концентрации фильтруемого раствора на размытие фронта сорбции ионов Sr и Ce . Объемная скорость потока 0,5 мл/см²·мин: А— $SrCl_2$ (а—0,005 n , б—0,01 n , в—0,1 n , г—0,3—0,4 n); Б— $CeCl_3$ (а—0,01 n , б—0,1 n , в—0,3—0,5 n)

при обычно употребляемых в хроматографии объемных скоростях, равных 0,5—1,0 мл/см²·мин, при концентрации ионов $> 0,1$ —0,3 n можно не считаться с явлениями переноса. Роль ультрамалых концентраций ионов нами выяснялась при изучении вытеснительной хроматографии.

Уравнение баланса по вытесняемому иону для бесконечно малого отрезка колонки можно записать так:

$$u_0 \frac{\partial C_{Me}}{\partial x} = - \frac{\partial q_{Me}}{\partial t} - \alpha \frac{\partial C_{Me}}{\partial t} \quad (4)$$

Здесь t — время, x — расстояние вдоль колонки.

При написании уравнения было принято, что раствор протекает равномерно через поры в шихте и объем катионита во время процесса остается

Таблица 1

Движение фронтов Ce^{3+} и Sr^{2+} при адсорбции

Ион	Конц. ионов Me , г-экв/л	Конц. ионов H^+ , г-экв/л	Скорость фронт. ион. филтрат. u_0 , мл/см ² ·мин	Скорость движения фронта W , см/час	
				расч.	эксп.
Sr^{2+}	0,005	10^{-3}	0,5	0,080	0,072
Sr^{2+}	0,01	10^{-3}	0,5	0,16	0,149
Sr^{2+}	0,1	10^{-3}	0,5	1,58	1,46
Sr^{2+}	0,01	10^{-3}	1,22	0,38	0,35
Sr^{2+}	0,01	10^{-3}	3,0	0,95	0,86
Sr^{2+}	0,01	10^{-3}	6,0	1,90	1,72
Sr^{2+}	0,1	0,3	0,5	2,20	1,99
Ce^{3+}	0,01	10^{-3}	0,5	0,16	0,14
Ce^{3+}	0,1	1,2	0,5	2,75	2,40

неизменным. Продольная диффузия не учитывалась. Правильность этого предположения была проверена с помощью Ce^{144} . Колонка с адсорбированной на ней микрозоной церия заливалась 1,4 н HCl и оставлялась на несколько суток. Распределение активной зоны при этом почти не изменилось. Очевидно, миграцией ионов вдоль колонки в наших опытах можно пренебречь.

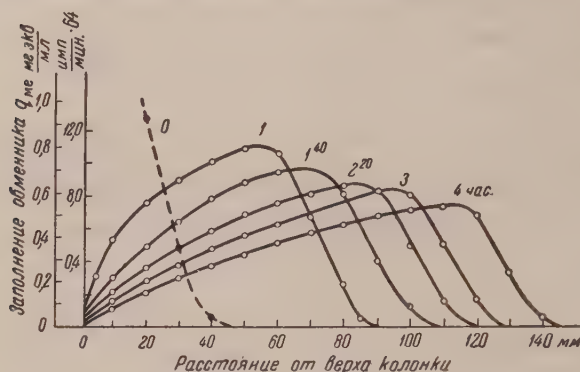


Рис. 3. Динамика десорбции Ce (раствором 1,4 н HCl).
Объемная скорость потока 1 мл/см²·мин

При вытеснении иона металла из колонки ионом водорода переменной концентрации $q_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}}, C_{\text{H}})$ изменение адсорбции $\partial q_{\text{Me}} / \partial C_{\text{Me}}$ зависит как от C_{Me} , так и от C_{H} . В общем случае C_{Me} и C_{H} зависят от времени и других параметров.

$$\frac{\partial q_{\text{Me}} (C_{\text{Me}}, C_{\text{H}})}{\partial t} =$$

$$= \frac{\partial q_{\text{Me}}}{\partial C_{\text{Me}}} \frac{\partial C_{\text{Me}}}{\partial t} + \frac{\partial q_{\text{Me}}}{\partial C_{\text{H}}} \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial t}. \quad (5)$$

Вводя обозначения $\partial q_{\text{Me}} / \partial C_{\text{Me}} = q'_{\text{Me}} (C_{\text{Me}})$ и $\partial q_{\text{Me}} / \partial C_{\text{H}} = q'_{\text{Me}} (C_{\text{H}})$ и подставляя в уравнение баланса, имеем:

$$u_0 \frac{\partial C_{\text{Me}}}{\partial x} = q'_{\text{Me}} (C_{\text{Me}}) \frac{\partial C_{\text{Me}}}{\partial t} + q'_{\text{Me}} (C_{\text{H}}) \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial t} + \alpha \frac{\partial C_{\text{Me}}}{\partial t}. \quad (6)$$

Аналогичное уравнение имеет место и для явлений молекулярной жидкостной хроматографии при обменном механизме адсорбции молекул. В частном случае, когда $C_{\text{Me}} + C_{\text{H}} = \text{const}$, интегрирование этого уравнения приводит к формуле

$$\left(\frac{x}{t} \right)_{C_{\text{Me}}} = \frac{u_0}{q'_{\text{Me}} (C_{\text{Me}}) - q'_{\text{Me}} (C_{\text{H}}) + \alpha}. \quad (7)$$

Следовательно, скорость движения сечения зоны должна определяться разностью производных.

В случае эквивалентного ионного обмена и постоянной емкости адсорбента можно записать:

$$C_0 = C_{\text{Me}} + C_{\text{H}}; \quad S = q_{\text{Me}} + q_{\text{H}}, \quad (8)$$

где C_0 — концентрация вытеснителя, S — емкость ионита. Тогда уравнение (6) переходит в следующее:

$$\left(\frac{x}{t} \right)_{C_{\text{Me}}} = \frac{u_0}{\partial q_{\text{Me}} / \partial C_{\text{Me}} + \alpha}. \quad (9)$$

Подставляя сюда значение производной от изотермы (уравнение (3)) для двух- и трехзарядного ионов, получаем:
для иона Sr^{+2}

$$\left(\frac{x}{t} \right)_{C_{\text{Me}}} = \frac{u_0}{\frac{q_{\text{Me}}^2}{C_{\text{Me}}^2} \frac{C_0^2 - C_{\text{Me}}^2}{k_1^2 (S^2 - q_{\text{Me}}^2)} + \alpha}; \quad (10)$$

для иона Ce^{3+}

$$\left(\frac{x}{t}\right)_{C_{\text{Me}}} = \frac{u_0}{q_{\text{Me}}(C_0^3 - 3C_0C_{\text{Me}}^2 + 2C_{\text{Me}}^3)}; \quad (11)$$

$$C_{\text{Me}}[3k_1^3C_{\text{Me}}(S - q_{\text{Me}})^2 + (C_0 - C_{\text{Me}})^3]^{\alpha}$$

$$k_1 = k_0 f_{\text{Me}}^{1/2} / f_{\text{H}}$$

Таким образом, скорость движения фронта при вытеснительной равновесной хроматографии зависит от ряда параметров.

Для ультрамалых концентраций Ce^{144} и Sr^{89} при постоянстве концентрации вытеснителя C_0 и постоянстве отношений коэффициентов активности изотерма записывается так: $q_{\text{Me}} = k_2 C_{\text{Me}}$. В этих условиях уравнения (10) и (11) превращаются в $\left(\frac{x}{t}\right)_{C_{\text{Me}}} = \frac{u_0}{k_2 + \alpha}$, и все точки волны должны двигаться с постоянной скоростью, как это было отмечено и ранее (2).

На рис. 3 показана типичная картина динамики вытеснения иона церия соляной кислотой. На рис. 4 нанесены экспериментальные точки одного из опытов, проведенных нами. Точки хорошо ложатся на расчетную кривую.

Таким образом, и для вытеснительной хроматографии в условиях адсорбции макроколичеств при скоростях движения жидкости от 0,5 до 1 мл/см²·мин можно пользоваться уравнениями равновесной хроматографии.

При адсорбции ультрамалых количеств Ce^{144} и Sr^{89} мы получили в верхней части колонки узкое высокорadioактивное кольцо. Заполнение адсорбента было $\approx 10^{-6}$ емкости. После адсорбции колонка промывалась соляной кислотой различной концентрации. При этом постоянства скорости движения сечения зон не наблюдается. Уравнение (9) явно не соблюдается. Следовательно, при ультрамалых концентрациях в наших условиях мы даже при малых объемах скоростях движения тока жидкости должны учитывать явление диффузии ионов. Скорость процессов диффузии делается существенной для процесса в целом.

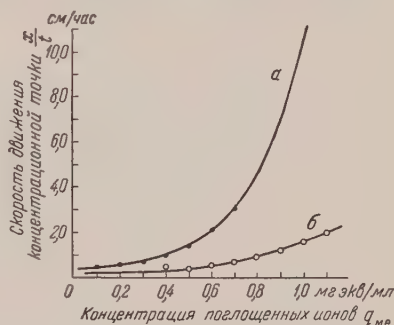


Рис. 4. Соответствие между экспериментальными точками и теоретической кривой при вытеснении ионов Ce и Sr растворами HCl . a — $C_0 = 1,2$ г-экв/л, $u_0 = 0,5$ мл/см²·мин; b — $C_0 = 0,3$ г-экв/л, $u_0 = 0,5$ мл/см²·мин

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ De Vault, J. Am. Chem. Soc., **65**, 532 (1943); S. Goldstein, Proc. Roy. Soc., **219**, 151, 171 (1953); Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, ЖФХ, **24**, 1350 (1950); А. А. Жуховицкий, Я. И. Забежинский, А. П. Тихонов, ЖФХ, **19**, 253 (1945); С. Е. Бреслер, ДАН, **90**, № 2, 205 (1953); О. М. Тодес, ЖПХ, **18**, 591 (1945). ² E. Wicke, Ang. Chem., 15 (1947).

А. В. КАРЯКИН и А. В. ШАБЛЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫМИ АНТРАХИНОНА
ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 VII 1956)

Исследованию сенсibilизированного окисления органических соединений посвящено сравнительно немного работ ⁽¹⁾, но за последние годы число их непрерывно возрастает. Сенсibilизированному окислению тех органических соединений, которые исследовались нами, были посвящены ранее следующие работы. Фотохимическое окисление бензальдегида под действием ультрафиолетового света было предметом изучения многих исследователей, которые установили, что реакция имеет цепной характер с квантовым выходом 10 000 ⁽²⁾. Эта реакция была сенсibilизирована к видимому свету с помощью бензофенона, ацетофенона и др. веществ ⁽³⁾. Одновременно было установлено, что родамин 6G и аурамин не вызывают этой цепной реакции. Однако фотоокисление тетралина может быть произведено с помощью производных антрахинона в качестве сенсibilизаторов ⁽⁴⁾. Требуется отметить, что производными антрахинона было выполнено сенсibilизированное окисление этилового спирта ⁽⁵⁾.

За последние годы вышло много работ Шенка по фотосенсibilизированному окислению многочисленных органических соединений, в том числе изопропилбензола, с помощью флуоресцирующих красителей (эозин, хлорофилл, метиленовый голубой и др.) в присутствии кислорода ⁽⁶⁾.

Во всех указанных выше реакциях фотоокисления органических веществ применялась манометрическая методика исследования поглощения кислорода.

В нашей лаборатории были также проведены опыты по сенсibilизации к видимому свету фотоокисления бензальдегида и тетралина с помощью антрахинона и его производных ⁽¹⁾. При этом продукты реакции сенсibilизированного фотоокисления бензальдегида и тетралина обнаруживались по инфракрасным спектрам поглощения как и в случае прямого фотоокисления органических веществ ⁽⁷⁾.

Целью настоящей работы является исследование сенсibilизации к видимому свету фотоокисления бензальдегида, тетралина и изопропилбензола (кумола) молекулярным кислородом при помощи антрахинона и его α - и β -окси- и аминок-производных. Данные вещества были нами применены потому, что на возбужденные их молекулы резко различно влияние кислорода. Флуоресценция антрахинона и его β -производных испытывает сильное тушение кислородом в парообразном и адсорбированном состоянии, в то время как флуоресценция α -производных практически не тушится ⁽⁸⁾. Следовательно, применяя различные производные антрахинона в качестве фотосенсibilизаторов окисления органических соединений, можно было попытаться сопоставить первичные этапы сенсibilизированной реакции окисления с тушением флуоресценции.

Сенсibilизированное окисление органических соединений производилось на установке, описанной ранее ⁽⁷⁾, и прослеживалось по появлению полос поглощения 6800 и 4220 см^{-1} (ОН) в близкой инфракрасной области спектра на автоматическом регистрирующем и.-к. спектрометре с кварцевой призмой. В качестве источника света применялась ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления СВДШ-250-3 и СВДШ-500 в комбинации с различ-

ими стеклянными светофильтрами для выделения соответствующей области спектра, которая поглощается только сенсibilизатором. Для поглощения инфракрасной радиации ртутно-кварцевых ламп применялся водяной фильтр (слой воды 50 мм).

Концентрация сенсibilизатора — производных антрахинона в органических веществах — была от 10^{-4} до 10^{-5} мол/л.

Раствор бензальдегида в CCl_4 (10%) с антрахиноном или с β -аминоантрахиноном после освещения $\lambda > 400$ м μ (ртутно-кварцевая лампа ВДШ-250 со светофильтром

С-12) при непрерывном барботировании кислорода (со скоростью 0,2 л/мин) в течение 5 час. в и.-к. спектре поглощения вызывает следующие изменения (рис. 1, I). Появляется полоса поглощения у 220 см^{-1} , которая соответствует полосе поглощения, найденной в спектре раствора бензойной кислоты в CCl_4 приблизительно с той же частотой. Одновременно отмечается уменьшение интенсивности полос поглощения 4525 и 4435 см^{-1} , которые относятся к колебаниям $-\text{H}_{\text{ал}}$. Никаких изменений в и.-к. спектре поглощения не было отмечено после освещения раствора теми же длинами волн при одновременном барботировании кислорода с α -аминоантрахиноном или же просто раствора бензальдегида. Следовательно, отмечается прямая зависимость антрахинона и β -аминоантрахинона между возможностью сенсibilизировать фотоокисление бензальдегида и тушением флуоресценции кислородом.

Аналогичный вывод можно сделать также из сопоставления тушения флуоресценции антрахинона и 6 его производных кислородом с сенсibilизацией окисления тетралина. В случае тетралина представилась возможность применить для сенсibilизации большее количество производных антрахинона вследствие того, что собственное поглощение тетралина начинается только с $\lambda < 320$ м μ . Из-за малой скорости сенсibilизированной реакции окисления тетралина и для исключения вторичных темновых реакций мы применили более мощный источник ультрафиолетового света — ртутно-кварцевую лампу ВДШ-500 комбинации со светофильтром БС-7, пропускающим $\lambda > 320$ м μ , причем длительность опыта была 8 часов. Наличие сенсibilизированного окисления тетралина устанавливалось по появлению в спектре поглощения в ближней инфракрасной области полосы 1-го обертона $\text{OH} (2\nu) 6800 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, II). Сенсibilизировали фотоокисление тетралина, антрахинон, β -окси- и β -аминоантрахинон, антранол и α -хлорантрахинон. Было установлено окисление при применении α -окси- и α -аминоантрахинонов и 1,4-диоксиантрахинона.

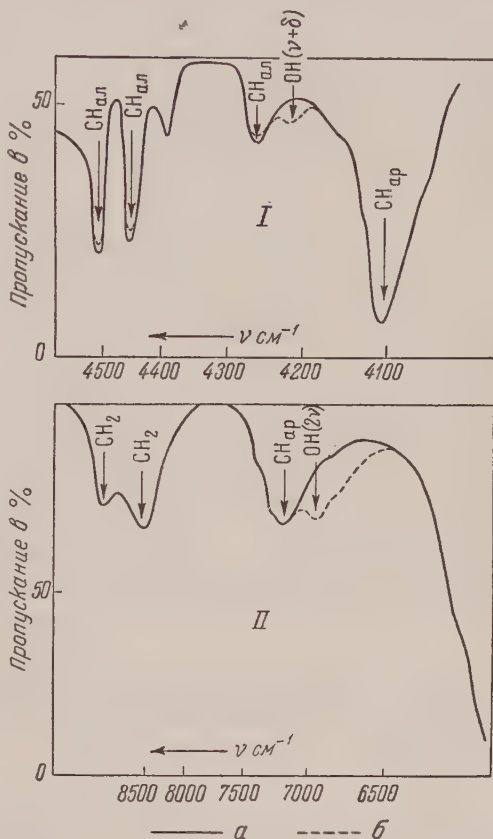


Рис. 1. I — бензальдегид, II — тетралин; а — до окисления, б — после окисления

В случае тетралина представилась возможность применить для сенсibilизации большее количество производных антрахинона вследствие того, что собственное поглощение тетралина начинается только с $\lambda < 320$ м μ . Из-за малой скорости сенсibilизированной реакции окисления тетралина и для исключения вторичных темновых реакций мы применили более мощный источник ультрафиолетового света — ртутно-кварцевую лампу ВДШ-500 комбинации со светофильтром БС-7, пропускающим $\lambda > 320$ м μ , причем длительность опыта была 8 часов. Наличие сенсibilизированного окисления тетралина устанавливалось по появлению в спектре поглощения в ближней инфракрасной области полосы 1-го обертона $\text{OH} (2\nu) 6800 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, II). Сенсibilизировали фотоокисление тетралина, антрахинон, β -окси- и β -аминоантрахинон, антранол и α -хлорантрахинон. Было установлено окисление при применении α -окси- и α -аминоантрахинонов и 1,4-диоксиантрахинона.

По спектрам поглощения было установлено, что антрахинон примерно в 2 раза более эффективно сенсibilизирует фотореакцию окисления по сравнению с его производными, сенсibilизирующее действие которых примерно одинаково.

Экспериментальные данные показывают четкую взаимосвязь сенсibilизирующего действия антрахинона и его производных с сильным тушением их флуоресценции молекулярным кислородом и наличием у них замедленной флуоресценции, т. е. существования триплетного уровня.

Такой же вывод можно сделать исходя из сенсibilизированного фотокисления изопропилбензола антрахиноном, α - и β -аминоантрахиноном, причем сенсibilизированная реакция идет значительно медленнее, чем в случае тетралина при всех других равных условиях.

Тушение флуоресценции производных антрахинона было ранее ⁽⁸⁾ объяснено как возможный переход возбужденной молекулы при столкновении с O_2 в метастабильное (триплетное) состояние, которое расположено ниже синглетного на $\sim 0,2$ эв для β -аминоантрахинона. Тушения флуоресценции не происходит в том случае, когда расстояние между уровнями значительно больше, чем 0,2 эв, как, например у α -аминоантрахинона (0,8 эв). На триплетном уровне молекула, вследствие наличия двух неспаренных электронов, способна присоединять валентно-ненасыщенную молекулу кислорода, являющуюся бирадикалом, с образованием неустойчивого комплекса — моль-оксида ⁽¹⁰⁾. Поэтому тушение флуоресценции является признаком присоединения кислорода к возбужденной светом молекуле, которая имеет близко расположенный триплетный уровень.

На основании сопоставления явления сенсibilизации с аналогичным явлением тушения флуоресценции, а также литературных данных ^(2, 3, 5, 6) можно дать следующие заключения о механизме сенсibilизирования реакций окисления.

Сенсibilизатор при поглощении кванта света переходит в возбужденное состояние, а затем в метастабильное (триплетное) состояние в результате воздействия парамагнитной молекулы O_2 .



(значком \sim обозначен избыток колебательной энергии). Бирадикал, т. е. молекула в триплетном состоянии, может присоединить кислород с образованием неустойчивого комплекса со свойствами бирадикала

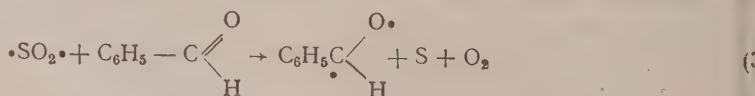


Бирадикалы $\cdot SO_2 \cdot$, обладающие повышенной химической активностью, ответственны за сенсibilизацию фотоокисления органических соединений. При этом возможны следующие начальные стадии цепной реакции окисления:

а) Бирадикал $\cdot SO_2 \cdot$ передает электронную энергию возбуждения окисляемой молекуле, переводя ее в бирадикальное состояние, причем передача энергии должна происходить с большой вероятностью, как это имеет место при сенсibilизированной флуоресценции ^(1, 11).

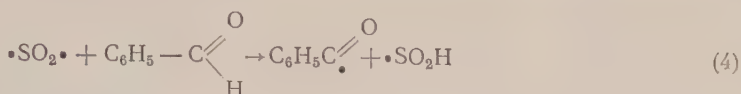
б) Бирадикал $\cdot SO_2 \cdot$ дегидрирует окисляемую молекулу с образованием соответствующего радикала. Дегидрирование органических соединений должно происходить с меньшей вероятностью по сравнению с передачей энергии, так как для этого процесса требуется большее количество энергии, необходимой для разрыва связи $C-H$.

Сенсibilизированное окисление бензальдегида происходит главным образом путем передачи энергии возбуждения с переводом молекулы бензальдегида в бирадикальное состояние*.



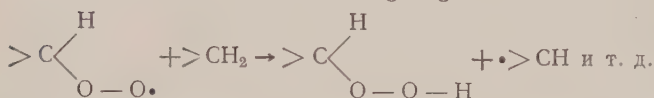
* Этот вывод согласуется с дополнительными исследованиями возможности сенсibilизированного окисления бензальдегида 2 и 3 аминопроизводными акридина, один из которых

Дальнейшее развитие цепной реакции осуществляется бирадикалом бензальдегида, как это дано в (1, 7). Дегидрирование молекулы бензальдегида $\cdot\text{SO}_2\cdot$ менее вероятно, но возможно

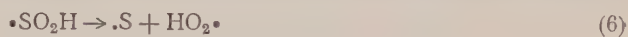


Для тетралина и изопропилбензола неизвестно метастабильное (триплетное) состояние, но можно предположить по аналогии с бензолом и его производными, что триплетный уровень лежит значительно выше (в ультрафиолетовой области спектра). Следовательно, передача энергии возбуждения мало вероятна, а поэтому следует считать, что бирадикал $\cdot\text{SO}_2\cdot$ вызывает дегидрирование углеводорода с образованием соответствующего радикала, который развивает цепную реакцию.

Механизм сенсibilизированного окисления тетралина и, аналогично, изопропилбензола можно представить в виде уравнений:



Регенерация сенсibilизатора может происходить по следующему механизму



Настоящая работа проводилась под руководством акад. А. Н. Теренина, которому авторы выражают свою глубокую благодарность.

Поступило
2 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1948; Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 85. ² Н. Suida, Ber., **46**, 3530 (1913); Н. L. I. Bäckström, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1460 (1927); W. P. Jorissen, P. A. A. van der Beek, Rec. trav. chim., **46**, 42 (1927); **47**, 286 (1928); **49**, 138, 140 (1930); Н. L. I. Bäckström, H. A. Beatty, J. Phys. Chem., **35**, 2530 (1931); Н. L. I. Bäckström, Zs. Phys. Chem., **25**, 99 (1934). ³ Н. L. I. Bäckström, Medelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, **6**, H. 2, № 6, 1 (1927); The Swedberg memorial volume, Uppsala, 1944, p. 45; Almquist och Wiksells Boktryckeri. ⁴ C. H. Bamford, M. I. S. Dewar, J. Soc. Dyers Color., **65**, 674 (1949); Proc. Roy. Soc. (A), **198**, 252 (1949). ⁵ I. L. Bolland, H. R. Cooper, Proc. Roy. Soc., **225**, 405 (1954). ⁶ G. O. Schenck, Naturwiss., **35**, 28 (1948); Zs. Elektrochem., **55**, 505 (1951); Angew. Chem., **64**, 12 (1952); O. G. Schenck, Naturwiss., **43**, 71 (1956). ⁷ А. В. Карякин, В. А. Никитин, К. И. Иванов, ЖФХ, **27**, 1856 (1953); А. В. Карякин, В. А. Никитин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, № 5, 636 (1953); ЖФХ, **27**, 1867 (1953). ⁸ А. В. Карякин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., **13** (1949); А. В. Карякин, ЖФХ, **23**, 1332, 1345 (1949). ⁹ А. В. Карякин, Я. И. Калениченко, ЖФХ, **26**, 103 (1952). ¹⁰ А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Я. И. Калениченко, ДАН, **67**, 305 (1949); А. Н. Теренин, А. В. Карякин, ЖЭТФ, **21**, 107 (1951); А. В. Карякин, А. Н. Теренин, ДАН, **97**, 479 (1954). ¹¹ А. Н. Теренин, А. В. Карякин, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 550 (1951); ДАН, **96**, 269 (1954).

имеет триплетный уровень, соответствующий $\lambda > 500 \text{ мμ}$ и испытывающий тушение флуоресценции кислородом. Несмотря на это, оба вещества не сенсibilизировали реакцию фотоокисления бензальдегида, антрахинон же и его β -производные — сенсibilизировали; однако у них триплетные уровни лежат в синей области спектра, $\lambda < 500 \text{ мμ}$.

Д. В. КОКОУЛИНА и Б. Н. КАБАНОВ

ОБ ОТРИЦАТЕЛЬНОМ РАЗНОСТНОМ ЭФФЕКТЕ НА МАГНИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 VII 1956)

Для анодного растворения магния в водных растворах солей характерно усиление выделения водорода с увеличением плотности анодного тока, которое в теории коррозии называется отрицательным разностным эффектом. Отрицательный разностный эффект наблюдается только для активных легко окисляющихся металлов: Mg, Al и др. (¹⁻⁴). Для Mg отрицательный эффект описан для растворов солей, положительный — для растворов HCl (⁵).

Имеются две гипотезы, объясняющие отрицательный разностный эффект. Первая полностью связывает усиление выделения водорода с усилением коррозии анода вследствие того, что при анодной поляризации разрушается окисная пленка, защищающая металл (^{1, 3, 4, 6-8}). Вторая гипотеза связывает выделение водорода только с тем, что при анодном процессе в растворе переходит металл частично в низшей валентности, например магний одновалентный, а вода окисляет его до обычной валентности, и водород выделяется в растворе. При этом считается, что саморастворения анода при поляризации практически не происходит (^{9,10}). Имеющиеся для магниевых анодов экспериментальные данные: выделение водорода после выключения тока (⁹), прямая пропорциональность между скоростью выделения водорода и плотностью анодного тока (^{7,8}), одинаковая скорость выделения водорода при пропускании непрерывного и коммутированного тока небольшой частоты (60 гц) (⁹), восстановление окислителей на магниевом аноде — могут быть объяснены, исходя из обеих точек зрения. В существовании восстановления раствора окислителя при втекании в него анолита, когда нет непосредственного контакта анода с раствором окислителя, более однозначно доказывающего некоторую стабильность иона Mg^{+} в растворе, можно было сомневаться, так как величина эффекта лежит на грани чувствительности методики. Таким образом, имевшийся до настоящего времени фактический материал не мог служить убедительным доказательством верности той или другой гипотезы. В связи с этим нами была поставлена данная работа.

При анодной поляризации, при плотностях тока, больших, чем ток саморастворения, но меньших, чем ток пассивации магния в данном растворе, устойчивый потенциал магниевых анодов не зависит от плотности тока. Однако потенциал претерпевает изменения во времени, которые аналогичны изменениям потенциала алюминиевого электрода (¹). На рис. 1 показаны изменения потенциала во времени при изменении плотности тока. Устойчивые значения потенциала при обеих плотностях тока почти одинаковы, однако в первый момент после изменения плотности тока потенциал электрода оказывается иным, чем его устойчивое значение. Эти изменения, несомненно, свидетельствуют об изменении состояния поверхности электрода: сразу после уменьшения или выключения тока поверхность магния в течение нескольких секунд является более активной, чем в стационарном состоянии в этих условиях. Остается вопрос, влияет ли существенно это изменение состояния поверхности на суммарную скорость выделения водорода.

Нами измерялись потенциал магниевого электрода и скорость выделения водорода в растворе $MgSO_4$ при пропускании анодного тока импульсами прямоугольной формы, причем промежутки времени пропускания и перерыва тока были одинаковыми. Как видно из рис. 2, потенциал электрода претерпевает значительные колебания, амплитуда которых зависит от частоты следования импульсов, причем средние значения, около которых происходят колебания потенциала, лежат приблизительно на 0,15 в отрицательнее, чем устойчивый потенциал при поляризации непрерывным током той же силы.

При импульсном токе анод активируется во время пропускания импульса, а при перерыве тока происходит его пассивирование. При большой частоте импульсного тока поверхность не будет успевать полностью пассивироваться во время перерыва тока и полностью активироваться во время пропускания тока; при этом саморастворение, вообще говоря, не должно быть равным саморастворению при непрерывном пропускании тока*. Поэтому, если причиной отрицательного разностного эффекта является саморастворение анода, то скорость выделения водорода при импульсном токе должна отличаться от скорости выделения при постоянном токе той же силы. Если причиной выделения водорода является химическая реакция окисления иона Mg^+ водой, то скорость выделения водорода будет определяться только количеством Mg^+ , образовавшимся в единицу времени, пропорциональным плотности пропускаемого тока, независимо от наличия перерывов тока и от изменения состояния поверхности.

Как видно из рис. 3, скорости выделения водорода в растворе $MgSO_4$ оказываются равными при непрерывном и импульсном пропускании тока, не зависят от частоты следования импульсов и концентрации раствора, а зависят только от плотности пропускаемого тока. Хотя при непрерывном токе вся кривая отвечает почти постоянному потенциалу $\sim -1,75$ в н.к.э., а при импульсном токе разной частоты отвечает колеблющемуся потенциалу с различными средними значениями от $-1,9$ до $-2,0$ в н.к.э., скорости в обоих случаях оказываются равными, т. е. скорость выделения водорода на аноде не зависит от потенциала.

Мы обнаружили также выделение водорода на магнии, когда измеренный потенциал анода был на 0,4—0,6 в положитель-

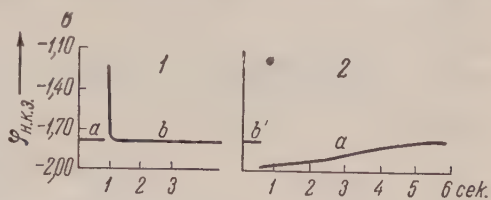


Рис. 1. Изменение потенциала магниевого анода во времени при изменении плотности тока: 1 — при увеличении с 7 до 67 ma/cm^2 , 2 — при уменьшении с 67 до 7 ma/cm^2 . Участки *a* и *a'* соответствуют потенциалу при плотности тока 7 ma/cm^2 ; участки *b* и *b'* — при 67 ma/cm^2 . Раствор $MgSO_4$ (1 н)

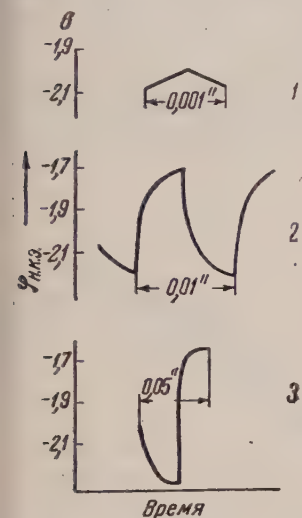


Рис. 2. Изменение потенциала в процессе поляризации Mg импульсным током: 1—1000 имп/сек; 2 — 100 имп/сек; 3 — 20 имп/сек. Раствор $MgSO_4$ (1 н). Плотность тока в импульсе 51,3 ma/cm^2

* Для сравнения скоростей нужно сравнивать количество водорода, выделившегося при непрерывном пропускании тока за определенный промежуток времени, с количеством водорода, выделившегося при прерывистом пропускании тока за двойной промежуток времени. Скорости саморастворения могут быть равными при непрерывном и импульсном пропускании тока только в том случае, если в первые моменты пропускания тока в импульсе выделение водорода оказывается столь же замедленным, как ускоренным в первые моменты перерыва тока, так что эти процессы взаимно уравновешивают друг друга; однако, такое уравновешивание, которое сохраняется в широком интервале плотностей анодного тока и частот импульсного тока, мало вероятно.

нее равновесного водородного (раствор MgSO_4 (2 н) с добавкой K_2CrO_4 (0,5 М) при плотностях анодного тока 20—30 мА/см^2). Сопротивление электрода, измеренное переменным током, составляет в этих условиях $\sim 1 \text{ ом/см}^2$ и не должно давать значительных искажений измеряемого электродного потенциала. Этот результат согласуется с предположением о переходе в рас-

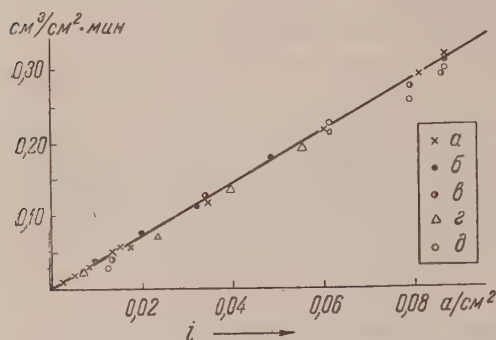


Рис. 3. Скорость выделения водорода в растворах MgSO_4 в зависимости от анодной плотности тока. Поляризация непрерывным пропусканием тока: а—1 н раствор; б—0,1 н раствор. Поляризация импульсным пропусканием тока: в—1 н раствор, г—0,1 н раствор (10000 имп/сек), д—1 н раствор (6 имп/сек)

твор одновалентного магния, однако, учитывая большую неоднородность поверхности, факт выделения водорода при потенциалах положительнее равновесного нельзя считать вполне доказанным. Эти два экспериментальных факта: независимость скорости выделения водорода от наличия пере-
рывов тока и от потенциала электрода не могут быть объяснены электрохимическим процессом саморастворения на аноде, а служат подтверждением предположения, что элементарным электрохимическим актом при анодном растворении магния является одноэлектронный переход с образованием ионов Mg^+ .
Нами измерена скорость выделения водорода при анодной поляризации магния в ряде растворов. Результаты этих измерений представлены на рис. 4. В растворах NH_4Cl и HCl с увеличением плотности тока вначале наблюдается уменьшение скорости выделения водорода (положительный разностный эффект), при дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается минимум скорости, затем наступает обращение разностного эффекта: из положительного он превращается в отрицательный, причем величины скорости выделения водорода близки к величинам, наблюдаемым в нейтральных растворах.

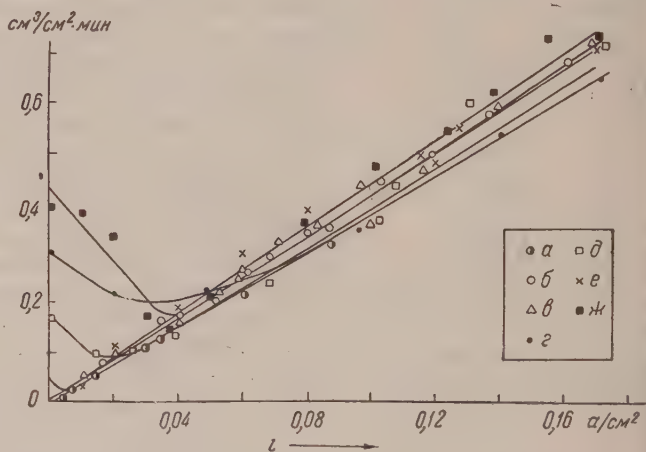


Рис. 4. Скорость выделения водорода на Mg аноде в зависимости от плотности тока: а—1 н MgSO_4 ; б—4,6 н MgCl_2 ; в—5 н CaCl_2 ; г—1 н NH_4Cl ; д—0,5 н NH_4Cl ; е—0,039 н HCl ; ж—0,117 н HCl

На основании наших опытных данных мы полагаем, что выделение водорода на магниевом аноде обусловлено обоими причинами: 1) реакцией химического окисления иона Mg^+ водой, скорость которой V_1 пропорциональна скорости растворения магния и не зависит от потенциала электрода, концентрации и состава раствора, и 2) реакцией саморастворения анода, скорость которой V_2 зависит от потенциала электрода, состояния поверхности и состава раствора. Суммарная скорость выделения водорода, если пренебречь изменением состояния поверхности, выразится уравнением:

$$V = V_1 + V_2 = \frac{6,95i(2-n_i)}{n_i} + V_0 \exp\left(\frac{-\alpha_1 \Delta\phi F}{RT}\right), \quad (1)$$

е V_0 — скорость выделения водорода без тока, α_1 — коэффициент, характеризующий катодный процесс выделения водорода на Mg при данном состоянии поверхности, $\Delta\phi$ — сдвиг потенциала от стационарного при анодной поляризации, i — плотность пропускаемого анодного тока в а/см², n_i — эффективная валентность растворяющего магния, 6,95 — переводной коэффициент для выражения скорости выделения водорода в см³/см²·мин.

Уравнение (1) приближенно описывает количественные соотношения, наблюдающиеся при выделении водорода на магниевом аноде. Первый член возрастает, а второй убывает с увеличением плотности анодного тока*. По-тому на кривой (V , i) должен наблюдаться минимум, наличие которого указывает на изменение знака разностного эффекта с положительного на отрицательный. В нейтральных растворах, где саморастворение мало и минимум должен приходиться на десятые доли ма/см², при всех исследованных плотностях тока наблюдается только увеличение скорости выделения водорода, в кислых растворах — оба эффекта.

Выделение водорода при плотностях тока, значительно больших, чем плотность тока саморастворения в каждом растворе, практически обусловлено одной причиной: реакцией окисления водой иона Mg⁺ (или радикала MgOH), образующегося при анодной поляризации магния. Однако при определенных условиях увеличение выделения водорода частично вызывается анодной активацией металла, если таковая в данном растворе возможна. Обращение разностного эффекта происходит благодаря наложению реакции саморастворения Mg и реакции окисления иона Mg⁺.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1956

Примечание при корректуре. Во время печатания нашей работы опубликована статья Гринблатта (11) по механизму анодного растворения Mg в растворе NaCl. Ее результаты согласуются с нашими выводами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Томашов, В. Н. Модестова, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. V. Исследования по коррозии металлов, 4, 75 (1955). ² M. A. Streicher, Trans. Electrochem. Soc., 93, 285 (1948). ³ M. F. Straumanis, Y. N. Wang, J. Electrochem. Soc., 102, 304 (1955). ⁴ В. О. Крениг, В. Н. Успенская, Тр. 1 Конфер. по коррозии металлов, М.—Л., 1935, стр. 482. ⁵ B. Roald, W. Beck, J. Electrochem. Soc., 98, 1 (1951). ⁶ Е. В. Барелко, Диссертация, М., 1950. ⁷ Г. И. Ильченко, Диссертация, М., 1955. ⁸ Н. Д. Томашов, В. С. Комиссарова, А. Тимонова, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. V. Исследования по коррозии металлов, 4, 172 (1955). ⁹ R. L. Petty, A. W. Davidson, J. Kleinberg, J. Electrochem. Soc., 76, 363 (1954); M. D. Rausch, W. E. McEwen, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 3622 (1954). ¹⁰ B. D. Laughlin, J. Kleinberg, W. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 78, 559 (1956); E. Rajola, A. W. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 78, 556 (1956). ¹¹ J. H. Greenblatt, J. Electrochem. Soc., 103, 539 (1956).

* Убывает при условии увеличения $\Delta\phi$. При неизменном состоянии поверхности $\Delta\phi$ можно было бы увеличиваться по уравнению $i = \frac{V_0}{6,95} \exp\left(\frac{\beta\Delta\phi F}{RT}\right)$. В действительности из-за активации поверхности, начиная с некоторой плотности тока, $\Delta\phi$ не растет; следовательно, второй член остается неизменным или даже растет, поскольку активация приводит к снижению перенапряжения водорода.

Г. Л. НАТАНСОН

ОСАЖДЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ НА ОБТЕКАЕМОМ ЦИЛИНДРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЯТЯЖЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 12 VII 1956)

Осаждение аэрозольных частиц на цилиндре под влиянием электрических сил играет роль при эксплуатации линий высокого напряжения и при фильтрации аэрозолей некоторыми волокнистыми материалами (1). Для одного частного случая (см. ниже) эта проблема была исследована Коше (1). Осаждение аэрозолей из потока на сферическом препятствии под влиянием электростатического притяжения рассматривалось Коше (1), Л. М. Левиным (4) и Кремером и Джонстоном (5).

Если обозначить через ψ функцию тока для обтекания перпендикулярного потоку круглого бесконечного цилиндра, через $F(r)$ силу притяжения частицы к цилиндру, через B подвижность частицы и пренебрегая силой тяжести, инерцией частицы и ее броуновским движением, то компоненты скорости частицы в полярных координатах будут

$$v_r = \frac{dr}{dt} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - BF(r), \quad v_\theta = \frac{r d\theta}{dt} = - \frac{\partial \psi}{\partial r}.$$

Отсюда получим дифференциальное уравнение траектории частицы

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} dr + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} d\theta = d\psi = BrF(r) d\theta,$$

интеграл которого представим в виде:

$$\psi = f(\theta, C)$$

(C — константа интегрирования).

При $\theta \rightarrow \pi$ траектория частицы следует линии тока, характеризующей значением $\psi = f(\theta = \pi, C)$. Коэффициент ϵ захвата частиц цилиндром равен

$$\epsilon = \frac{\psi_{гр}}{v_0 a} = \frac{f(\theta = \pi, C_{гр})}{v_0 a},$$

где $C_{гр}$ есть значение C для граничной траектории еще захватываемой цилиндром частиц, v_0 — скорость невозмущенного потока, a — радиус цилиндра.

Обозначим $r_0 = a + R$, где R — радиус частицы. Частица, движущаяся по граничной траектории, должна в точке захвата ($r = r_0$, $\theta = \pi$) иметь $v_r \leq 0$. При $v_r < 0$ граничная траектория пересекает, а при $v_r = 0$ касается поверхности $r = r_0$. Если при $r = r_0$ условие $v_r < 0$ выполняется при любом значении θ от 0 до π , то граничная траектория проходит через точку с координатами $r = r_0$ и $\theta = \theta_0 = 0$. Подставляя эти значения в (3) и принимая во внимание, что при $\theta = 0$ и $r = r_0$ $\psi = 0$, получаем выражение для определения $C_{гр}$

$$f(\theta = 0, C_{гр}) = 0,$$

справедливое, когда $v_r \leq 0$ при $r = r_0$ и $\theta = 0$, т. е. когда

$$\frac{Br_0 F(r_0)}{(\partial\psi/\partial\theta)_{r_0, \theta=0}} \geq 1. \quad (6)$$

Если при $r = r_0$ условие $v_r \leq 0$ выполняется лишь при $\theta \geq \theta_0$, то граничная траектория проходит через точку с координатами $r = r_0$ и $\theta = \theta_0$, где значение θ_0 определяется равенством $v_r = 0$ при $r = r_0$ и $\theta = \theta_0$. Подставляя эти значения координат в (3), получаем выражение для определения $C_{гр}$:

$$\psi(r_0, \theta_0) = f(\theta_0, C_{гр}), \quad (7)$$

которое справедливо, когда $v_r \geq 0$ при $r = r_0$ и $\theta = 0$ и в котором θ_0 определяется согласно (1) выражением

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)_{r_0, \theta_0} = Br_0 F(r_0). \quad (8)$$

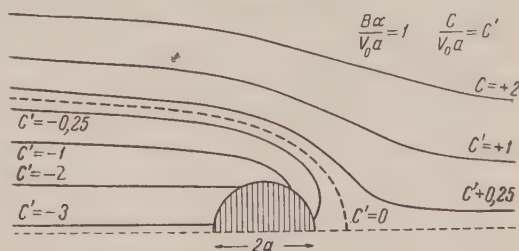


Рис. 1

Значения коэффициента захвата ϵ вычисляются по найденным значениям $C_{гр}$ при помощи (4). Полученные формулы применимы при любом типе центральных сил между цилиндром и частицей.

Рассмотрим теперь некоторые конкретные задачи.

1. Заряженный цилиндр и заряженные частицы. Если обозначить через ρ объемную плотность заряда цилиндра, через e заряд частицы, то при пренебрежении индукционными силами $F(r) = 2\pi\rho ea^2/r = \alpha/r$. Интегрирование (2) в этом случае дает

$$\psi = f(\theta, C) = B\alpha\theta + C. \quad (9)$$

При соотношениях параметров задачи, при которых выполняется условие (6), значение $C_{гр}$ согласно (5) и (9) равно $C_{гр} = 0$, а значение ϵ согласно (4) равно

$$\epsilon = \frac{B\alpha\pi}{v_0 a} = \frac{\pi a e}{3v_0 \eta R}. \quad (10)$$

Здесь B определено законом сопротивления Стокса, а η — вязкость среды. Полученное значение ϵ не зависит от вида функции ψ .

Вид условия (6) и выражение для ϵ при несоблюдении (6), наоборот, зависят от характера потока. При невыполнении (6), согласно (4), (9) и (7), $\epsilon = [B\alpha(\pi - \theta_0) + \psi(r_0, \theta_0)]/v_0 a$. Для потенциального потока ($\psi = v_0(r - a^2/r) \sin \theta$) величина θ_0 , согласно (8), определяется выражением $B\alpha = v_0(r_0 - a^2/r_0) \cos \theta_0$, а условие (6) имеет вид $B\alpha \geq v_0(r_0 - a^2/r_0)$.

На рис. 1 даны траектории частиц для потенциального потока, вычисленные согласно формуле (9).

2. Заряженный цилиндр и незаряженные частицы. Если пренебречь воздействием поляризованной частицы на поле цилиндра, то $F(r) = 4\pi^2 \rho^2 a^4 \frac{D_1 - 1}{D_1 + 2} \left(\frac{R}{r}\right)^3 = \frac{\beta}{r^3}$, где D_1 — диэлектрическая постоянная частицы. Уравнение (2) приобретает вид

$$d\psi = \frac{B\beta}{r^2} d\theta. \quad (11)$$

При $r/a \gg 1$ ($\epsilon \gg 1$) цилиндр не влияет на поток, $\psi = v_0 r \sin \theta$ и (11) преобразуется в $\psi^2 d\psi = B\beta v_0^2 \sin^2 \theta d\theta$, откуда $\psi = f(\theta, C) = \left[\frac{3}{2} B\beta v_0^2 \left(\theta - \frac{1}{2} \sin 2\theta\right) + C\right]^{1/3}$. Условие (6) приобретает вид $B\beta \geq v_0 r_0^3$. При его

соблюдении значение ε согласно (5) и (4) равно

$$\varepsilon = \left(\frac{3B\beta\pi}{2v_0a^3} \right)^{1/3} = \left(\frac{D_1 - 1}{D_1 + 2} \frac{\pi^2 \rho^2 a R^2}{v_0 \eta} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

При невыполнении (6) значение ε можно определить из (4) и (7), подставляя в последнее значение $\cos \theta_0 = B\beta/v_0 r_0^3$, получаемое из (8). Решение при $r/a \gg 1$ совпадает с полученным Коше⁽¹⁾ для захвата заряженным цилиндром падающих капель, если вместо v_0 подставить стоксову скорость оседания капель.

При $(r - a)/a = \kappa \ll 1$ ($\varepsilon \ll 1$) $r \sim a$ и уравнение (11) приобретает вид $a^2 d\psi = B\beta d\theta$. Интегрирование дает $\psi = f(\theta, C) = B\beta\theta/a^2 + C$. При выполнении условия (6) значение $C_{\text{гр}}$ согласно (5) равно $C_{\text{гр}} = 0$. Коэффициент захвата равен

$$\varepsilon = \frac{B\beta\pi}{v_0 a^3} = \frac{D_1 - 1}{D_1 + 2} \frac{2\pi^2 \rho^2 a R^2}{3v_0 \eta}. \quad (13)$$

Это выражение не зависит от характера функции ψ . Выражения для условия (6) и для ε при невыполнении (6), наоборот, зависят от характера потока. Условие (6) для потенциального потока ($\psi = 2v_0 a \kappa \sin \theta$) принимает вид $B\beta \geq 2v_0 a^3 \kappa_0$, где $\kappa_0 = (r_0 - a)/a = R/a$, а для вязкого потока ($\psi = 2\omega a \kappa^2 \sin \theta$, где $2\omega = v_0/(2,00 - \ln \text{Re})$ и $\text{Re} = 2v_0 a/\nu$) $B\beta \geq 2\omega a^3 \kappa_0^2$. При невыполнении (6), согласно (4) и (7), $\varepsilon = \left[\frac{B\beta}{a^2} (\pi - \theta_0) + \psi(r_0, \theta_0) \right] / v_0 a$, где для потенциального потока $\cos \theta_0 = B\beta/2v_0 a^3 \kappa_0$, а для вязкого потока $\cos \theta_0 = B\beta/2\omega a^3 \kappa_0^2$.

3. Незаряженный цилиндр и заряженные частицы. При $\kappa \ll 1$ и $r - a \gg R$ ($\varepsilon \ll 1$) взаимодействие частицы и цилиндра эквивалентно взаимодействию точечного заряда и плоскости. В этом случае $F(r) = \frac{D_2 - 1}{D_2 + 1} \frac{e^2}{4a^2 \kappa^2} = \frac{\gamma}{\kappa^2}$, где D_2 — диэлектрическая постоянная цилиндра. Уравнение (2) принимает вид

$$d\psi = \frac{B\gamma a}{\kappa^2} d\theta. \quad (14)$$

Для потенциального потока после исключения κ уравнение (14) преобразуется в $\psi^2 d\psi = 4B\gamma v_0^2 a^3 \sin^2 \theta d\theta$, что дает $\psi = f(\theta, C) = \left[6B\gamma v_0^2 a^3 \times \times \left(\theta - \frac{1}{2} \sin 2\theta \right) + C \right]^{1/3}$. Условие (6) принимает вид $B\gamma \geq 2v_0 \kappa_0^3$. При его выполнении значение ε согласно (4) и (5) равно

$$\varepsilon = \left(\frac{6B\gamma\pi}{v_0} \right)^{1/3} = \left(\frac{D_2 - 1}{D_2 + 1} \frac{e^2}{4v_0 a^2 \eta R} \right)^{1/3}. \quad (15)$$

При невыполнении (6) выражение для ε получается из (4) и (7) подстановкой в последнее значения $\cos \theta_0 = B\gamma/2v_0 \kappa_0^3$, получаемого из (8).

Для вязкого потока после исключения κ уравнение (14) преобразуется в $\psi d\psi = 2B\gamma \omega a^2 \sin \theta d\theta$, откуда $\psi = f(\theta, C) = (-4B\gamma \omega a^2 \cos \theta + C)^{1/2}$. Условие (6) имеет вид $B\gamma \geq 2\omega \kappa_0^4$. При его выполнении согласно (5) $C_{\text{гр}} = 4B\gamma \omega a^2$, что дает при помощи (4)

$$\varepsilon = \left(\frac{8B\gamma\omega}{v_0^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{D_2 - 1}{D_2 + 1} \frac{e^2 \omega}{3\pi v_0^2 a^2 \eta R} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

При невыполнении (6), принимая во внимание, что согласно (8) $\cos \theta_0 = B\gamma/2\omega \kappa_0^4$, получаем из (7) $C_{\text{гр}} = 4\omega^2 a^2 \kappa_0^4 + B\gamma^2 a^2 \kappa_0^{-4}$. Подставляя в (4), получим

$$\varepsilon = 2 \frac{\omega}{v_0} \kappa_0^2 + \frac{B\gamma}{v_0 \kappa_0^2} = 2 \frac{\omega}{v_0} \left(\frac{R}{a} \right)^2 + \frac{D_2 - 1}{D_2 + 1} \frac{e^2}{24\pi v_0 \eta R^3}. \quad (17)$$

Первый член этого выражения соответствует захвату благодаря численному эффекту зацепления.

4. Ван-дер-ваальсово взаимодействие между цилиндром и частицей. Этот эффект может играть роль в процессе фильтрации аэрозолей волокнистыми материалами ⁽⁶⁾. Согласно ⁽⁶⁾ сила ван-дер-ваальсова взаимодействия между частицей и плоскостью ($\kappa \ll 1$, $\varepsilon \ll 1$) равна $F = 2\pi^2 ARh^2/3(h^2 - R^2)^2$, где A — константа взаимодействия (порядка $10^{-14} - 10^{-13}$ эрг), а h — расстояние от центра частицы до плоскости. Однако это выражение содержит ошибку, вкравшуюся в дифференцирование при переходе от формулы (5) к формуле (6) работы ⁽⁶⁾, и правильное значение равно $F = 2\pi^2 AR^3/3(h^2 - R^2)^2$. В приближении $\gg r - a \gg R$ $F(r) = 2\pi^2 AR^3/3a^4\kappa^4 = k/\kappa^4$. Уравнение (2) принимает вид

$$d\psi = \frac{Bka}{\kappa^4} d\theta. \quad (18)$$

Для потенциального потока исключение κ дает $\psi^2 d\psi = 16Bkv_0^4 a^5 \sin^4 \theta d\theta$. откуда $\psi = f(\theta, C) = \left[10Bkv_0^4 a^5 \left(3\theta - 2 \sin 2\theta + \frac{1}{4} \sin 4\theta \right) + C \right]^{1/5}$. Условие (6) дает $Bk \gg 2v_0^5$.

При его выполнении ε согласно (4) и (5) равно

$$\varepsilon = \left(\frac{30Bk\pi}{v_0} \right)^{1/5} = \left(\frac{10\pi^2 AR^2}{3v_0 a^4 \eta} \right)^{1/5}. \quad (19)$$

и невыполнении (6) выражение для ε получается из (4) и (7) подстановкой $\cos \theta_0 = Bk/2v_0^5$.

Для вязкого потока исключение κ из (18) дает $\psi^2 d\psi = 4Bk\omega^2 a^3 \sin^2 \theta d\theta$ и интегрировании получаем $\psi = f(\theta, C) = \left[6Bk\omega^2 a^3 \left(\theta - \frac{1}{2} \sin 2\theta \right) + C \right]^{1/3}$. Условие (6) дает $Bk \gg 2\omega^6$. При соблюдении этого условия ε согласно (5) равно

$$\varepsilon = \left(\frac{6Bk\omega^2 \pi}{v_0^3} \right)^{1/3} = \left(\frac{2\pi^2 \omega^2 AR^2}{3v_0^3 a^4 \eta} \right)^{1/3}. \quad (20)$$

и невыполнении (6) выражение для ε получается из (4) и (7) при подстановке значения $\cos \theta_0 = Bk/2\omega^6$, получаемого из (8).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Cochet, Rev. génér. d'Electr., **62**, 113 (1953). ² A. Rossano, L. Silberman, Heating and Ventilating, **51**, № 5, 102 (1954); T. Gillespie, J. Coll. Sci., **299** (1955). ³ R. Cochet, Ann. de Geophys., **8**, 33 (1952). ⁴ Л. М. Левин, ДАН, **467** (1954). ⁵ Н. Крамер, Н. Johnstone, Ind. Eng. Chem., **47**, 2426 (1955). ⁶ Н. Н. Тунцкий, И. В. Петрянов, ЖФХ, **17**, 408 (1943).

Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. А. СМАХТИН и В. И. ЛЕБЕДЕВ

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Au—Ag и Au—Cu

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 31 VII 1956)

В настоящей работе было проведено измерение парциального давления пара золота, меди и серебра над твердыми растворами, которые образуются из этих элементов друг с другом. Измерения были проведены эффузионным методом.

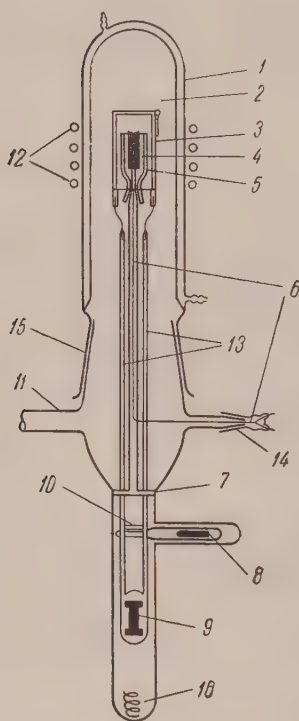


Рис. 1

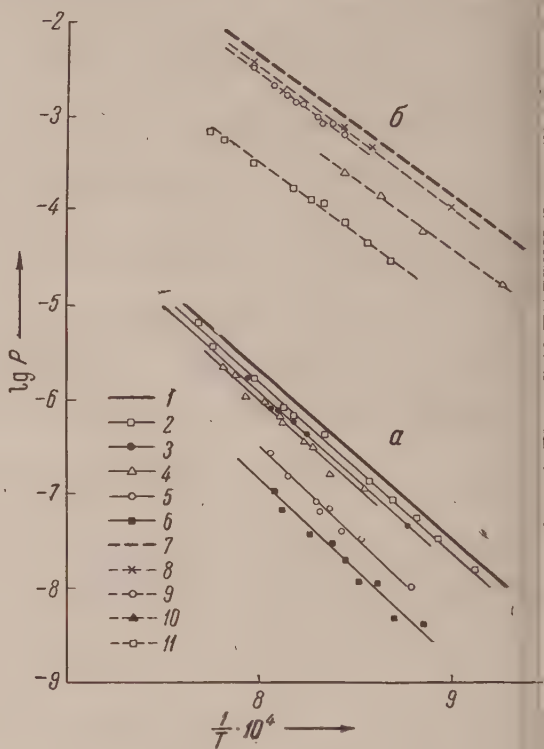


Рис. 2

Рис. 1. Прибор для измерения давления пара металлов; 1 — рубашка водяного охлаждения; 2 — приемник; 3 — кварцевый стаканчик, фиксирующий начало и конец экспозиции; 4 — эффузионная камера; 5 — экранирующий кожух из кварца; 6 — термопара; 7 — место крепления кварцевой трубки к прибору; 8 — якорь фиксатора; 9 — якорь подъемного механизма кварцевого стаканчика; 10 — приспособление для фиксации положения кварцевого стаканчика; 11 — соединение прибора с вакуумной системой; 12 — индуктор для нагрева; 13 — стеклянные стойки подъемного механизма; 14 — шлиф для ввода термопары в прибор; 15 — шлиф, соединяющий приемник с прибором; 16 — амортизатор.

Рис. 2. Парциальное давление пара золота (а) и серебра (б) в системе Au — Ag: 1 — чистое золото; 2—6 — системы с различным содержанием золота (ат. %): 2 — 81,3; 3 — 68; 4 — 60; 5 — 29; 6 — 15; 7 — чистое серебро; 8—11 — системы с различным содержанием серебра (ат. %): 8 — 79,5; 9 — 71; 10 — 44; 11 — 18,7.

дом Кнудсена с использованием прибора, изображенного на рис. 1. Он представляет собою несколько видоизмененный вариант прибора, разработанного в нашей лаборатории Ю. А. Приселковым.

Эффузионная камера была целиком выполнена из молибдена, который

реагирует ни с одним из исследовавшихся металлов. Площадь эффузионного отверстия не превышала $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, что обеспечивало равновесное давление пара внутри камеры. Нагрев камеры осуществлялся индуктором, включенным в контур генератора высокой частоты. Температура измерялась Pt/Rh -термопарой, откалиброванной в приборе по точкам плавления серебра и золота. Точность регулировки температуры была $\pm 1^\circ$.

В работе были использованы золото, серебро и медь, содержащие радиоактивные изотопы Au^{198} , Ag^{110} и Cu^{65} .

После смывания конденсата с приемника и осаждения соответствующего элемента с носителем в виде сульфида в случае золота, бромида в случае серебра и 8-оксихинолина в случае меди) количество испарившегося металла определялось по активности препарата. Активность определялась на установке «Б» с применением счетных трубок АММ-4 для серебра и АС-1 АС-2 для золота и меди и сравнивалось с активностью эталонов. Эталоны готовились растворением равески активного металла и осаждением вышеописанным способом радиоактивного металла из алиquotной части раствора.

Для более точного определения количества испарившегося металла для каждого образца и эталона в случае золота и меди снималась кривая распада.

Давление насыщенного пара или парциальное давление пара металла над его сплавом рассчитывалось по формуле:

$$P = \frac{17,14 \cdot m}{t \cdot s \cdot K} \sqrt{\frac{M}{T}},$$

где P — давление пара в мм рт. ст., m — количество испарившегося металла в г, t — время испарения в сек., s — площадь эффузионного отверстия в см^2 , T — абсолютная температура, M — молекулярный вес металла, K — безразмерный коэффициент Клаузинга, учитывающий сопротивление эффузионного отверстия молекулярному пучку испаряющегося металла.

Из полученных данных были найдены следующие уравнения для кривых давления насыщенного пара золота, серебра и меди.

Для золота в интервале температур от 800 до 1000° :

$$\log P_{\text{MM}} = -18016 / T + 8,683.$$

Для серебра в интервале температур от 760 до 960° :

$$\log P_{\text{MM}} = -14058 / T + 8,855.$$

Для меди в интервале температур от 900 до 1070° :

$$\log P_{\text{MM}} = -17320 / T + 9,320.$$

Используя полученные данные для давления насыщенного пара и значения

величин $\left(\frac{F_0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{ТВ}}$ и $\left(\frac{F_0 - H_2^0}{T}\right)_{\text{ГАЗ}}$ (2), мы вычислили скрытые теплоты

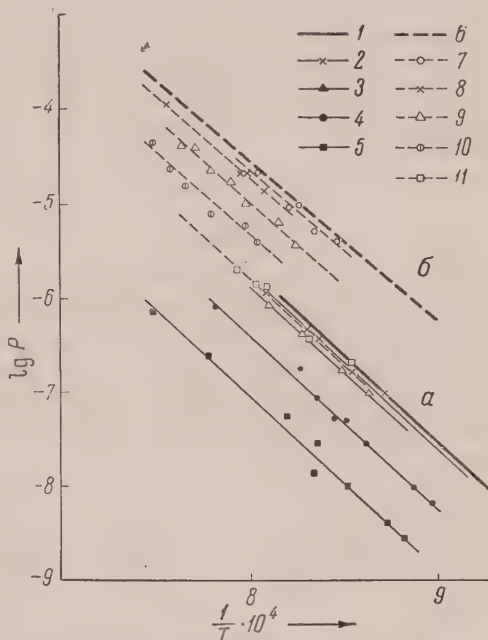


Рис. 3. Парциальное давление пара золота (а) и меди (б) в системе Au—Cu: 1—чистое золото; 2—5 — системы с различным содержанием золота (ат. %): (2 — 94; 3 — 74,7; 4 — 34,7; 5 — 10,13); 6 — чистая медь; 7—11 — системы с различным содержанием меди (ат. %): (7 — 83,8; 8 — 70,4; 9 — 50; 10 — 29,6; 11 — 10,34)

сублимации золота, серебра и меди при абсолютном нуле ΔH_0^0 , а также скрытые теплоты сублимации этих металлов ΔH_T для середины интервала температур, в котором проводились измерения давления пара.

Данные, полученные для парциального давления пара золота, серебра и меди в сплавах золото-серебро и золото-медь, приводятся на рис. 2 и 3, где изображена зависимость $\lg P$ от $\frac{1}{T}$.

Была произведена попытка одновременного определения парциального давления пара серебра и золота в сплавах золото-серебро. Для этого были приготовлены сплавы, содержащие радиоактивные изотопы серебра и золота. Парциальное давление пара золота и серебра в этих сплавах приведено на рис. 2 (сплавы с 28,9 и 81,3 ат. % золота и сплавы с 71,1 и 18,7 ат. % серебра).

	Таблица 1		
	Au	Ag	Cu
ΔH_T ккал/г · моль	82,4	64,4	79,3
ΔH_0^0 ккал/г · моль	86,8	67,7	80,9

Из полученных значений парциальных давлений пара и давлений насыщенного пара были рассчитаны активности золота, серебра и меди в сплавах золото-медь и золото-серебро.

На рис. 4 изображена зависимость активностей золота и меди от их концентрации в золото-медных сплавах (А) и ход активности золота в золото-

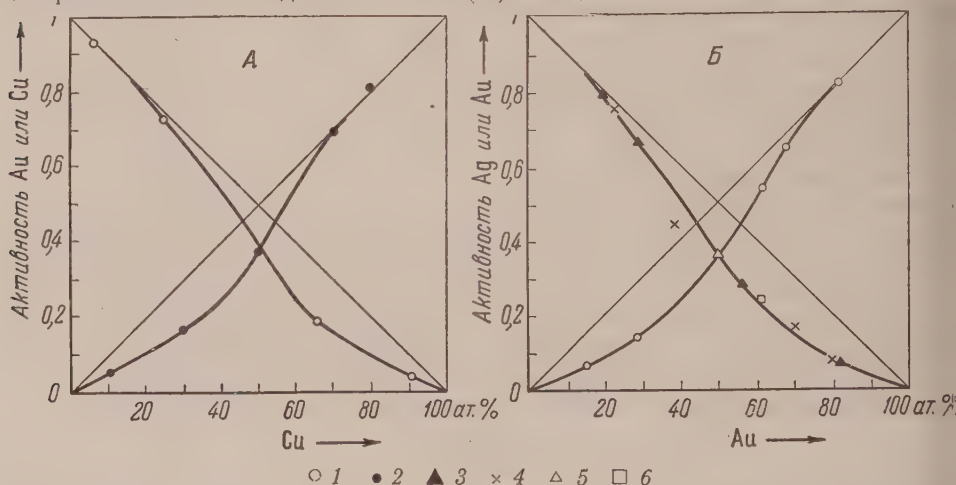


Рис. 4. Активность золота и меди в системе Au—Cu (А) и золота и серебра в системе Au—Ag (Б): 1 — золото; 2 — медь; 3—6 — серебро (3 — оригинальные данные; 4 — данные из работы (1); 5 — данные из работы (3); 6 — данные из работы (4))

серебряных сплавах и серебра в сплавах золото-серебро (Б), полученные в настоящей работе и работах других авторов. Как видно из кривых, активности серебра в исследованных сплавах золото-серебро хорошо согласуются с значениями активности серебра найденными в работах других авторов (1, 3, 4). Из всех приведенных диаграмм видно, что в системах золото-серебро и золото-медь обнаруживаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. L. McCabe, H. M. Schadel, C. E. Birchinall, J. Metals, 5 (1953).
² K. K. Kelly, Bur. Mines Bull., № 383 (1935). ³ А. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, М. Е. Яницкая, А. Г. Голицын, ДАН, 102, № 1 (1955). ⁴ В. В. Корнев, ДАН, 107, № 5 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. РОМАНОВ, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ

**РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ.
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИАЗЕНОВ В РАЗЛИЧНЫХ
СРЕДАХ**

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 5 V 1956)

В последнее время большое внимание уделяется изучению кинетики разложения различных соединений, представляющих источники свободных радикалов. Особенно это относится к органическим перекисям и гидроперекисям (¹⁻⁴). Как было показано Х. С. Багдасарьяном и Р. И. Милютинской (⁵), а также и другими авторами (^{1, 2}), перекись бензоила при сравнительно высоких концентрациях распадается по цепному механизму.

В настоящей работе была изучена кинетика разложения ряда триазенов в различных системах. Скорость разложения определялась по скорости выделения газа в ходе реакции.

На примере этилфенилтриазена (ЭФТ) и пропилфенилтриазена было показано, что с увеличением концентрации триазенов в растворе константы скорости реакции разложения растут (табл. 1). Этот факт указывает на то, что в данных условиях происходит цепной распад.

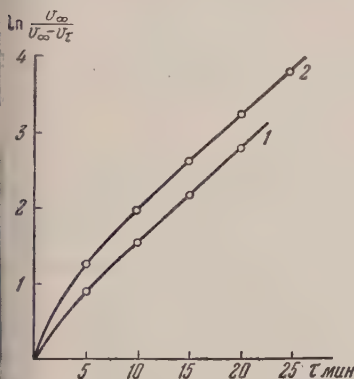


Рис. 1. Кинетика разложения пропилфенилтриазена при 120°: 1 — $C = 15$ мол. %, 2 — $C = 20$ мол. %

При разложении триазенов с увеличением их концентрации в растворе наблюдается уменьшение выхода продуктов RH , образующихся по реакции:



где LH — молекула растворителя.

Таблица 1

Константы скорости реакции разложения $K_1 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ этилфенилтриазена в различных средах при 100°

Растворитель	Концентрация (C), мол. %			
	1,3	4	13	25
Изопропилбензол	1,2	1,6	2,2	2,7
Стирол	2,4	6,1	—	—

При концентрациях 15—25 мол. % и температуре 120°, когда количество радикалов в системе очень велико, цепной распад триазенов протекает в такой степени, что кинетическая кривая не подчиняется мономолекулярному закону (рис. 1).

При разложении этилфенилтриазена в стироле рост константы скорости этой реакции с увеличением концентрации происходит в гораздо большей степени, чем в изопропилбензоле, что связано со значительным возрастанием концентрации свободных радикалов в результате развития цепного процесса полимеризации.

Наряду с увеличением констант скорости

Таблица 2

Выход продуктов РН в зависимости от начальной концентрации триазенов при 120°

Этилфенилтриазен

концентрация, мол. %	1,3	25
выход RH_1 , % от теорет.	37	22

Пропилфенилтриазен

концентрация, мол. %	1,3	15	20	25
выход RH_1 , % от теорет.	24	22	20	15

Наиболее вероятно, что это уменьшение выхода продуктов отрыва водорода от молекулы растворителя связано с развитием цепного процесса распада в связи с израсходованием радикалов на реакцию с триазеном.

Цепной характер разложения триазенов при повышенных концентрациях подтверждается тем, что при введении в систему серы константы скорости распада снижаются (табл. 3 и рис. 2). Как установлено М. П. Тихомоловой и др. (6), сера является хорошим акцептором свободных радикалов.

Таблица 3

Константы скорости реакции разложения этилфенилтриазена в изопропилбензоле в присутствии серы при 100° $\frac{S}{ЭФТ}$ (вес. %)=2

Концентрация, мол. %	1,3	4	13	25
$K \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$	1,2	1,2	1,4	1,7

Однако сера не в состоянии полностью подавить развитие цепного процесса, что особенно заметно при более высоких температурах. Так,

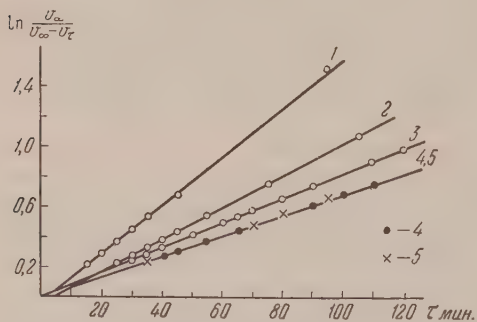


Рис. 2. Кинетика разложения этилфенилтриазена при 100°: 1 — $C = 25$ мол. % (без S), 2 — $C = 25$ мол. %, 3 — $C = 12,5$ мол. %, 4 — $C = 1,3$ мол. %, 5 — $C = 4$ мол. %

при 120° и концентрации триазена 25 мол. % в присутствии серы $K_1 = 15 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$ (при концентрации 1,3 мол. % $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$). Без серы в этих условиях распад протекает за 7—10 мин. почти полностью, что исключает возможность получения точных кинетических данных.

В случае изопропилфенилтриазена присутствие серы вызывает неожиданный эффект — сильное ускорение процесса разложения. Кинетическая кривая, рассчитанная по мономолекулярному закону, имеет излом в точке, отвечающей 70% разложения. Ниже этой точки $K_1 = 20,8 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$, выше — $K_1 = 10 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$. В отсутствие

серы $K_1 = 9,0 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$. Ускорение распада в присутствии серы в данном случае, возможно, объясняется тем, что образующиеся сульфидные радикалы оказываются достаточно активными для развития цепного разложения триазена. Как показал Койман (7), RS-радикалы, где R алкильный заместитель изостроения ((CH_3) $_2$, CH, (CH_3) $_2$ C), имеют большую активность в реакции отрыва водорода, чем те, у которых R имеет нормальное строение.

Как известно, в последнее время для улавливания свободных радикалов исключения цепного разложения различных соединений, в частности, перекисей и азосоединений, применяется α, α -дифенил- β -пикрилгидразил. В случае триазенов этот метод оказался неприменим, так как α, α -дифенил- β -пикрилгидразил сильно ускоряет их разложение.

Из данных, приведенных в табл. 2 и 3, следует, что при концентрации 1,3 мол % цепное разложение практически отсутствует. Кинетические данные, полученные при этой концентрации, были использованы для определения энергии активации реакции разложения метил-, этил-, бензил- и гексилфенилтриазенов. Для метил- и этилфенилтриазенов измерения были продублированы в присутствии серы. В этих двух случаях константы скорости разложения при различных температурах такие же, как и без серы. Значения констант скорости и энергии активации приведены в табл. 4 на рис. 3.

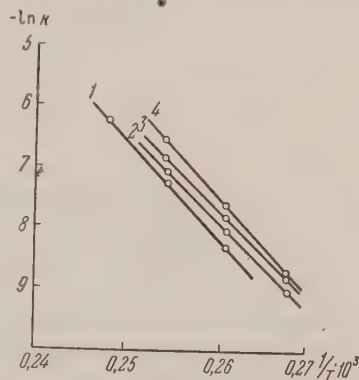


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции разложения триазенов от температуры: 1 — метил-, 2 — этил-, 3 — бензил-, 4 — гексилфенилтриазены

Таблица 4
Константы скорости и энергия активации реакции термического разложения триазенов*

Триазен	E, ккал/ моль	K, $\cdot 10^{-4}$, сек. $^{-1}$			
		температура, $^{\circ}\text{C}$			
		100	110	120	130
Метилфенилтриазен	31 ± 2	—	2,4	6,6	18,8
Этилфенилтриазен	29 ± 2	1,2	3,1	8,5	—
Бензилфенилтриазен	28 ± 2	1,5	4,1	10,5	—
Гексилфенилтриазен	31 ± 2	1,6	4,9	13,8	—

* Данные, опубликованные ранее, оказались ошибочными (8), так как исходные вещества не были достаточно чистыми.

Экспериментальная часть

Все триазены синтезировались действием магнийбромпроизводных на фенилазид (9, 10). Распад триазенов проводился в атмосфере азота в соответствии с методикой, описанной ранее (11).

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1686 (1946); **69**, 2299 (1947). ² C. E. H. Bawn, S. F. Mellisch, Trans. Farad. Soc., **47**, 1216 (1951). A. T. Blomquist, A. F. Ferris, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3408, 3412 (1951); A. T. Blomquist, J. A. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5546 (1951). ³ M. S. Kharasch, I. Fono, N. Nudenberg, J. Org. Chem., **16**, 113 (1951). ⁴ X. С. Багдасарьян, И. Милютинская, ЖФХ, **27**, 420 (1953). ⁵ Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, М. П. Тихомолова, ЖОХ, **25**, 1387 (1955). ⁶ Р. Bruin, A. F. Viscel, E. С. Кооуман, Rec., **71**, 1115 (1952). ⁷ Б. А. Долгоплоск, П. Г. Грюмов, В. А. Кроль, ДАН, **96**, 757 (1954). ⁸ О. К. Dimroth, Ber., **3**, 670 2328 (1905). ⁹ О. К. Dimroth, Ber., **40**, 2390 (1907). ¹⁰ Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, ЖОХ, **24**, 775 (1954).

Л. М. СВЕРДЛОВ

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ ОЛЕФИНОВ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 4 XI 1956)

Вопрос о характеристических частотах олефинов был наиболее обстоятельно рассмотрен в работе Губо ⁽²⁾, в которой для каждого класса олефинов даны группы характеристических частот, найденных путем сравнения наблюдаемых спектров. Однако очевидно, что для того чтобы убедительно подтвердить выбор той или иной группы частот в качестве характеристических и отнести эти частоты к определенным колебаниям, необходим теоретический анализ (проведенный, по методике М. А. Ельяшевича, Б. И. Степанова ⁽⁶⁾ и Л. С. Маянца ⁽⁷⁾).

Чтобы разобраться в закономерностях колебательных спектров сложных олефинов шести возможных типов: $RHC=CH_2$, $R_1R_2C=CH_2$, цис- и транс-

Таблица 1

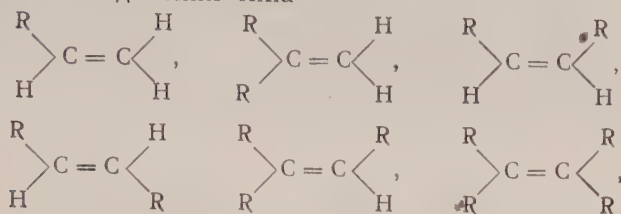
Характеристические частоты моноалкилзамещенных этилена $RHC=CH_2$

Координата	$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad C = C \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ H \end{array}$						
	Наши данные	Интенсивность		Источник			
		комб.	инфр.	(1)	(2)	(3)	(4)
$\bar{\nu}_{CH_2}(C-H)$	3087	ср	ср	3080	3079	3081	3082
$\nu_{CH_2}^+(C-H)$	~2990	сл	ср	3001	2998	2979	3001
$\bar{\nu}_{=CH_2}(C-H)$	~3010	с				3000	
$Q(C=C)$	1642	с	ср	1642	1642	1642	1642
$\alpha_{=CH_2}(HCH)$	1416	ср	ср	1416	1415	1416	1416
$\beta(C=CH)$	1297	ср	сл	1292*	1298*	1297	1292
$\beta-(C=CH_2)$	1170	сл	сл			1166	
$\chi_{CH_2}^{CSH}$	991	сл	с	990*	992*	996	991
ρ_{CH_2}	912	сл	с	912*	911*	910	910
ρ_{CSH}	632	сл	ср		631*	630	
$\gamma(C=C-C)$	432	сл	сл		435*		630

* Отсутствует точное отнесение.

$R_1CH=CHR_2$, $R_1R_2C=CHR_3$, $R_1R_2C=CR_3R_4$ нами произведен полный теоретический расчет частот нормальных колебаний простейших алкилзамещенных этилена: пропилена, изобутилена ⁽⁸⁾, цис- и транс-бутена-2 ⁽⁹⁾, триметилен и тетраметилэтилена ⁽⁹⁾, так как спектр каждой из этих молекул обладает своими характерными особенностями. Как показывает расчет, каждая из рассмотренных молекул имеет колебания, являющиеся характеристическими по форме в широком смысле ⁽⁷⁾ для группы координат, соответ-

ствующих структурному элементу $\begin{smallmatrix} X \\ \diagup \\ Y \end{smallmatrix} C = C \begin{smallmatrix} Z \\ \diagdown \\ U \end{smallmatrix}$. Так как эта структурная группа входит в соединения типа



то, следовательно, молекулы каждого из указанных гомологических рядов будут, соответственно, обладать в основном теми же характеристическими частотами, что и молекулы пропилена, изобутилена, цис-транс-бутена-2, триметилэтилена и тетраметилэтилена. Таким образом, установленные нами группы характеристических частот являются частотами устойчивых характеристических колебаний для ряда соединений, содержащих

Таблица 2

Характеристические частоты асимметричных диалкилзамещенных этилена $R_1R_2C=CH_2$

Координата	$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \\ H_2C \end{array}$				
	Наши данные	Интенсивность		Источник	
		комб.	инфр.	(¹)	(²)
$\nu_{CH_2}^-(C-H)$	3081	сл	ср	3078	3086
$\nu_{CH_2}^+(C-H)$	2985	с		2987	2985
$\nu(C=C)$	1653	с	ср	1653	1653
$\alpha_{=CH_2}(HCH)$	1412	ср	ср	1414	1412
$\nu(C-C)$	1290	сл	ср	888	
$\beta(C=CH_2)$	1000	сл		1383	1282
ρ_{CH_2}	888	сл	с	1002	887
$\nu^+(C-C)$	804	с		804	
$\chi_{CH_2}^{CCC}$	703	сл	сл	703	700
$\gamma(C=CC)$	434	сл		434*	
$\gamma(CCC) + \rho_{CCC}$	390	сл		394*	
				261*	

* Отсутствует точное отнесение.

определенную химическую группу. Этот вывод хорошо подтверждается большим экспериментальным материалом по комбинационным и инфракрасным спектрам указанных гомологических рядов (нами были собраны данные более чем для 90 олефинов).

В табл. 1—6 приведены установленные нами группы характеристических частот с указанием отнесения (и с примерной интенсивностью линий по литературным данным (¹⁻⁴)) для шести гомологических рядов, а также данные других авторов. В каждой таблице указан структурный элемент, с которым связана вся группа характеристических частот.

Как следует из таблиц, многие частоты другими авторами или отнесены неверно, или вообще не отнесены к определенным колебаниям. Кроме того, в ряде случаев Губо выбирал в качестве характеристических такие частоты, которые относятся, по-видимому, к углеводородным радикалам R, и поэтому не могут рассматриваться в качестве характерных частот олефинов, так как

они наблюдаются и в спектрах всех предельных углеводородов с длинной углеродной цепочкой.

Рассмотрим, далее, влияние разветвления в цепи на спектр. В том случае, если в цепи имеется разветвление вдали от двойной связи, характеристичность отмеченных в таблицах колебаний не должна нарушиться, так как структурные группы, с которыми связаны эти колебания, полностью сохраняются. Если же разветвление имеется у атома углерода, смежного с двойной

Таблица 3

Характеристические частоты транс-алкенов $RCH=CHR$

Координата	$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array} \begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ CH_2 \end{array}$				
	Наши данные	Интенсивность		Источник	
		комб.	инфр.	(^a)	(^b)
$q(C-H)$	~ 3010	сл		3001	3007
$Q(C=C)$	1675	с		1671	1676
$\beta(C=CH)$	1306	с		1303	1308
$Q^+(C-C)$	870	ср		892	
ρ_{CCN}	745	сл		742	742
$\gamma(C=C-C)$	495	сл		488	
$q(C-H)$	~ 3020		ср		3021
$\beta(C=CH)$	1306		сл	1376	1302
$Q^-(C-C)$	1070		сл	1023*	
χ_{CCN}^{CCN}	966		с	809*	964
$\gamma(C=C-C)$	263			240	
ρ_{CCN}	233				

* Отсутствует точное отнесение.

Таблица 4

Характеристические частоты цис-алкенов $RCH=CHR$

Координата	$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ H \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{array}$				
	Наши данные	Интенсивность		Источник	
		комб.	инфр.	(^a)	(^b)
$q(C-H)$	~ 3020		ср	} 3013	3020
$q(C-H)$	~ 3010	ср			2985
$Q(C=C)$	1660	с	ср		1660
$\beta(C=CH)$	1410		ср	1376	1406
$\beta(C=CH)$	1267	с		1263	1259
$Q^-(C-C)$	972	ср		970	
ρ_{CCN}	895	ср		640	970(?)
$Q^+(C-C)$	875			892	
ρ_{CCN}	700	сл	с	702	700
$\gamma(C=C-C)$	590	сл		581	
χ_{CCN}^{CCN}	402	сл		413	
$\gamma(C=C-C)$	304	сл		297	

ной связью (например, $R-CH=CH-CH_2$), то это уже должно сказаться на характеристичности некоторых колебаний, так как в этом случае уже не та наименьшая группа координат, для которых эти колебания являются характеристическими. Оба эти положения полностью оправдываются. Так, например, в спектре молекулы 4-метил-4-этилгексена-1 (¹) (с разветвлением первого типа) наблюдаются все характеристические частоты, отмеченные в табл.

37, 627, 913, 995, 1180 (двойная), 1296, 1416, 1641, 3006, 3078 см⁻¹. С другой стороны, в случае, например, молекулы 3,6-диметилгептена-1 (с разветвлением второго типа) характеристичность колебаний γ (C=C—C) и $\rho_{\text{ссн}}$ наиболее сильно взаимодействующих с координатами группы —CH₂—CH=)

Таблица 5

Характеристические частоты триалкилзамещенных этилена
R₁R₂C = CHR₃

Координата	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
	Наши данные	Интенсивность		Источник	
		комб.	инфр.	(²)	(³)
q (C—H)	3024	сл	ср	3023	3024
Q (C=C)	1676	с	ср	1673	1676
β (C=CH)	1350	сл	сл	1350	1350
Q (C—C)	1212	сл	ср	1003	
Q (C—C)	950	сл	ср	806	
$\rho_{\text{ссн}}$	803	сл	с	958	803
Q^+ (C—C)	760	ср	сл	745	
γ (C=C—C)	520	сл		526*	
ρ_{CCC}	440	сл		470*	
γ (CCC)	390	сл		385*	
γ (C=C—C)	295	сл		304*	
$\chi_{\text{ссн}}^{\text{ссн}}$	254	сл		251*	
				1382*	
				1304*	
				1112*	

* Отсутствует точное отнесение.

Таблица 6

Характеристические частоты тетраалкилзамещенных этилена R₁R₂C = CR₃R₄

Координата	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}$			Координата	$\begin{array}{c} \text{H}^{\text{с}} \\ \text{H}^{\text{с}} \end{array} \text{C} = \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}^{\text{с}} \\ \text{CH}^{\text{с}} \end{array}$				
	Наши данные	Интенсивность			Губо (2)	Наши данные	Интенсивность		Губо (2)
		комб.	инфр.				комб.	инфр.	
Q (C=C)	1680	с		1672	Q ⁻ (C—C)	1151		с	821*
Q ⁻ (C—C)	1269	сл		1024	Q ⁺ (C—C)	893		с	745*
Q ⁺ (C—C)	690	с		690	γ (CCC)	405			319*
γ (C=C—C)	505	ср		503	ρ _{C=C}	273			
ρ _{CCC}	411	сл		547	γ(C=C—C) + χ ^{CCC} _{CCC}	190			
γ(C—C—C)	319	сл		409					

* Отсутствует точное отнесение.

же нарушается, в то время как еще сохраняется характеристичность остальных колебаний: 914, 994, 1176, 1294, 1419, 1641, 2997, 3082 см⁻¹. Подобные примеры можно привести и для олефинов остальных пяти типов.

Саратовский автодорожный институт
им. В. М. Молотова

Поступило
19 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 456 (1947); В. Маркова, П. А. Бажулин, М. М. Сушинский, Оптика и спектроскопия, **1**, 41 (1956). ² J. Goubeau, Die Raman-Spectren von Olefinen. Beih. № 56 zu Zs. angew. Chem. (1948). ³ N. Sheppard, G. B. Sutherland, Proc. Roy. Soc., A196, 195 (1949); S. Sheppard, D. Simpson, Quart. Rev., **6**, 1 (1952). ⁴ Н. Mc Murry, V. Thornton, Anal. Chem., **24**, 318 (1952). ⁵ П. Ф. Грузев, ЖФХ, **28**, 507 (1954). ⁶ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, И. Степанов, Колебания молекул, Гостехиздат, 1949. ⁷ Л. С. Маянц, Тр. ИАН, **5**, 65 (1950). ⁸ Л. М. Свердлов, О. Н. Виноходова, ДАН, **100**, 34 (1955). ⁹ Л. М. Свердлов, ДАН, **106**, 73 (1956). ¹⁰ Л. М. Свердлов, Оптика и спектроскопия, **1**, 163 (1956).

Н. Д. СОКОЛОВ
О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ
И ТЕПЛОТой РЕАКЦИИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 16 VIII 1956)

Эмпирически давно было установлено ⁽¹⁾, что для многих реакций, протекающих как в газовой, так и в жидкой фазе, существует простое соотношение между энергией активации E и тепловой реакцией Q , которое для экзотермического направления может быть записано в следующем виде:

$$E = a - bQ,$$

где a и b — константы, причем $0 < b < 1$. В дальнейшем линейная связь между E и Q наблюдалась и обсуждалась многими авторами ⁽²⁻⁶⁾. В литературе нет, однако, достаточно четкого обоснования соотношения (1). На более детальный теоретический анализ этого соотношения был сделан Эвассом и Поляни ⁽⁷⁾, однако их вывод нельзя считать безупречным. Чтобы получить соотношение (1), эти авторы постулируют, что как теплота реакции, так и энергия активации E и Q зависят от некоторого параметра. Этот параметр по своему смыслу должен отражать особенности молекулярного взаимодействия в некотором ряду реакций в зависимости от структурных характеристик реагентов. Однако весьма сомнительно, чтобы в общем случае удалось найти параметр, который удовлетворял бы этому требованию и в то же время имел столь простую связь с теплотой реакции и энергией активации. Если, например, в качестве параметра выбрать значение потенциала поля в некоторой точке вблизи одной из молекул, то, поскольку в соответствующее волновое уравнение этот потенциал войдет как функция координат, зависимость собственной энергии системы от χ , вообще говоря, получится сложной*.

Ниже мы сделаем попытку дать обоснование соотношения (1), свободное от указанного недостатка.

Для конкретности проведем рассуждения применительно к газовым молекулярным реакциям обмена. Рассмотрим адиабатическую реакцию вида



где B — атом, R и R' — атомы или радикалы. Как показывает опыт, соотношение (1) достаточно точно выполняется для ряда реакций, в которых варьирует либо R , либо R' , причем варьируемый реагент представляет собой радикал. Для определенности будем предполагать, что в рассматриваемом ряду реакций варьирует R , а R' остается одним и тем же. Все рассуждения труда могут быть проведены и для обратного случая, а также для случая, когда варьирует атом B .

Выберем некоторый заместитель R_0 в качестве стандарта и сделаем предположение, что изменение потенциальной энергии системы $R + B + R'$ при переходе от R_0 к произвольному R определяется изменением не-

* Получить при этом линейную зависимость энергии от χ можно было бы только в рамках теории возмущений. Излагаемый ниже вывод соотношения (1) по существу эквивалентен применению этого метода.

торого параметра χ , величина которого зависит от природы R. Конкретный физический смысл этого параметра может быть различным и не играет роли в дальнейшем. Например, это может быть входящий в выражение для волновой функции эффективный заряд, действующий на внешние электроны атома или радикала R со стороны ядер, или потенциал электрического поля вблизи R и т. д. При переходе от одного радикала R к другому в общем случае, очевидно, меняется как глубина потенциальных ям и высота потенциальных барьеров, так и значения соответствующих им межуатомных расстояний. Однако, как будет видно из дальнейшего, зависимость этих расстояний от χ в первом приближении не отражается на положении экстремумов.

Обозначим через x_1 , x_2 и x_3 расстояния соответственно R — B, B — R' и R — R' * и через l — координату реакции. В исходном состоянии (RB + R') $x_1 = x_1^0$ представляет собой равновесное расстояние в молекуле R — B; в конечном состоянии (R + BR') $x_2 = x_2^0$ — равновесное расстояние в молекуле B — R'; в активированном состоянии (R·B·R') $l = l^*$ представляет собой определенную комбинацию соответствующих значений координат x_1^* , x_2^* , x_3^* . Вблизи этой точки l совпадает с одной из нормальных координат активированного комплекса; две другие его нормальные координаты обозначим через l_1 и l_2 (в случае линейного активированного комплекса имеется еще четвертая нормальная координата). В соответствии со сказанным, поверхность потенциальной энергии для реакции (2) $\epsilon(x_1, x_2, x_3, \chi)$ имеет три экстремума:

- I при $x_2 = x_3 = \infty$, $x_1 = x_1^0$ — минимум (RB + R')
- II при $x_1 = x_3 = \infty$, $x_2 = x_2^0$ — минимум (R + BR')
- III при $x_1 = x_1^*$, $x_2 = x_2^*$, $x_3 = x_3^*$ — максимум по отношению к l и минимум по отношению к l_1 и l_2 (R·B·R').

В этих точках выполняются равенства

$$(\partial \epsilon / \partial x_1)_I = (\partial \epsilon / \partial x_2)_{II} = (\partial \epsilon / \partial x_i)_{III} = 0, \quad (j = 1, 2, 3), \quad (3)$$

где индексы I, II и III обозначают совокупности координат, соответствующих трем указанным экстремумам. В силу этих равенств, значения x_1^0 , x_1^* , x_2^* , x_3^* представляют собой некоторые функции от χ , в то время как x_2^0 от χ , очевидно, не зависит.

Предположим теперь, что изменение параметра χ с изменением природы R мало, т. е. $\Delta \chi \ll \chi$. Это предположение может выполняться в случае, если R представляет собой радикал $Y\dot{X}$ и в рассматриваемом ряду реакций изменяется только Y, а \dot{X} остается неизменным, как, например, в гомологическом ряду радикалов. Введем обозначение $\xi = \Delta \chi / \chi_0$, где χ_0 — значение χ в случае реакции с радикалом R⁰, принятым за стандарт. Выразив энергию ϵ и координаты x_1^0 и x_i^* ($i = 1, 2, 3$) в виде функций от ξ , разложим ϵ в ряд по ξ вблизи каждого из указанных экстремумов и ограничимся линейными членами: **

$$\begin{aligned} \epsilon_I &= \epsilon_I^0 + \xi \left(\frac{\partial \epsilon_I}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} + \xi \left(\frac{\partial \epsilon_I}{\partial x_1^0} \frac{\partial x_1^0}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}; \\ \epsilon_{II} &= \epsilon_{II}^0; \\ \epsilon_{III} &= \epsilon_{III}^0 + \xi \left(\frac{\partial \epsilon_{III}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} + \xi \sum_{i=1,2,3} \left(\frac{\partial \epsilon_{III}}{\partial x_i^*} \frac{\partial x_i^*}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}. \end{aligned}$$

* В качестве расстояния между атомом и радикалом (x_1 или x_2) будем принимать расстояние между B и тем атомом радикала, с которым B непосредственно связано в молекуле RB или BR'. Соответствующую величину будем понимать под расстоянием между двумя радикалами (x_3). Нормальные координаты системы R·B·R' будем предполагать зависящими только от x_1 , x_2 и x_3 .

** В этих равенствах ϵ_I^0 , ϵ_{II}^0 и ϵ_{III}^0 представляют собой значения ϵ_I , ϵ_{II} и ϵ_{III} при $\xi = 0$.

В силу условий (3), в первом и последнем равенствах в правой части отличны от нуля только первые два члена. В соответствии с этим для теплоты (экзотермической) реакции и энергии активации (для абсолютного нуля температуры и в пренебрежении разностью нулевых энергий) находим

$$Q \equiv \varepsilon_I - \varepsilon_{II} = Q_0 + \xi G, \quad (4)$$

$$E \equiv \varepsilon_{III} - \varepsilon_I = E_0 - \xi G^*, \quad (5)$$

где $G_0 = \varepsilon_I^0 - \varepsilon_{II}^0$, $E_0 = \varepsilon_{III}^0 - \varepsilon_I^0$ — теплота реакции и энергия активации при R^0 , принятом за стандарт;

$$G = \left(\frac{\partial \varepsilon_I}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}, \quad G^* = \left(\frac{\partial \varepsilon_I}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} - \left(\frac{\partial \varepsilon_{III}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}. \quad (6)$$

Исключая ξ из (4) и (5), получим равенство (1)

$$E = a - bQ,$$

в котором

$$a = E_0 + Q_0 \frac{G^*}{G}, \quad b = \frac{G^*}{G}. \quad (7)$$

Предположим теперь, что переход от стандартного R^0 к произвольному R смещает в одну и ту же сторону все точки потенциальной поверхности, по крайней мере, на участке от первоначальной ямы до барьера*. Это предположение довольно естественно в случае, если в ряду радикалов $\dot{R} = Y\dot{X}$ отдельные члены различаются только природой заместителя Y . При указанном предположении производные $\left(\frac{\partial \varepsilon_I}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}$ и $\left(\frac{\partial \varepsilon_{III}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}$ имеют одинаковые знаки. Далее, поскольку влияние изменения R на поверхность потенциальной энергии передается, в основном, благодаря непосредственному взаимодействию R с атомом B , причем $x_1^0 < x_1^*$, нетрудно видеть, что $|\partial \varepsilon_I / \partial \xi|_{\xi=0} > |\partial \varepsilon_{III} / \partial \xi|_{\xi=0}$. Принимая во внимание (6) и (7), из сказанного следует $0 < b < 1$, что соответствует опытным данным.

Для изложенного вывода соотношения (1) существенно предположение, что влияние R на поверхность потенциальной энергии определяется изменением только одного параметра, причем его изменение достаточно мало. Это предположение, как отмечалось выше, допустимо для ряда реакций $RB + R' \rightarrow R + BR'$, в котором радикалы $R \equiv Y\dot{X}$ различаются между собой только природой Y . В меньшей степени указанное предположение допустимо для ряда, в котором радикалы R различаются природой атома X или в котором изменяется природа атома B , поскольку при этом изменения параметра χ не могут быть достаточно малы. Из вывода следует также, что соотношение (1) не может выполняться для ряда реакций, в котором изменяется природа двух компонентов (например, R и B или R и R') или в котором некоторые его члены имеют настолько разветвленный заместитель Y , что возникает непосредственное сильное взаимодействие («стерическое отталкивание») между B и Y . При этих условиях в общем случае изменение потенциальной поверхности будет определяться изменением более чем одного параметра.

Экспериментальные данные подтверждают эти заключения. При нанесении на график экспериментальных значений энергии активации и теплоты реакции⁽⁸⁾ точки ложатся достаточно близко к одной и той же прямой в тех случаях, когда действительно в радикале R (или R') варьирует только заместитель Y . Эта закономерность выполняется хуже, если в ряду реакций

* Другими словами, предполагается, что потенциальные кривые, относящиеся к различным реагентам, на указанном участке не пересекаются. Обсуждение этого вопроса см., например, (8).

арырует атом X или B*. Если же на график наносить значения E и Q для реакций вида $RB + R' \rightarrow R + BR'$, различающихся природой двух или, тем более, всех трех компонентов (R , B , R'), то точки ложатся не на прямую, а в основном внутри полосы шириной $\sim 3,5$ ккал и в некоторых случаях выходят за пределы этой полосы ⁽⁶⁾.

С теоретической точки зрения следует ожидать, что при дальнейшем уточнении экспериментальных данных для E и Q окажется, что для реакций, различающихся, например, природой двух радикалов, значения a и b в уравнении (1) будут несколько различны.

Это соображение подтверждается, например, исследованием В. В. Воеводского ⁽⁶⁾. Он нашел, что для ряда реакций



в котором изменяется R (R и R' — алифатические радикалы), можно написать следующее соотношение

$$E = a - 0,27Q.$$

Оказалось, что величина a , имеющая смысл энергии активации при $Q = 0$, связана со строением R' и для ряда радикалов может быть найдена.

Зависимость a и b от природы реагирующих молекул или ионов хорошо известна также для ионных, в частности, протеолитических реакций (обзоры м. ⁽³⁾). Однако пока только в некоторых случаях удалось связать значение b со структурными характеристиками молекул (см. ⁽⁹⁾).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Ogg, M. Polanyi, Proc. Manchester. Lit. Phil. Soc., **78**, 41 (1933); Trans. Farad. Soc., **31**, 604, 1375 (1935); P. Dimroth, Zs. angew. Chem., **46**, 571 (1933); M. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **31**, 875 (1935); J. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochim. URSS, **2**, 505 (1935). ² M. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **34**, 11 (1938). ³ L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940; R. P. Bell, Acid-base Catalysis, Oxford, 1941; С. Глессстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948. ⁴ Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **23**, 1375 (1949). ⁵ Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 993 (1951); В. В. Воеводский, Сборн. Проблемы механизма органических реакций, Тр. Киевск. совещ., Киев, 1953, стр. 58. ⁶ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954. ⁷ M. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **32**, 1333 (1936). ⁸ R. D. Brown, Quart. Rev., **6**, 63 (1952). ⁹ Н. Д. Соколов, Сборн. Катализ, Киев, 1950; Усп. физ. наук, **57**, 205 (1955); ДАН, **101**, 825 (1948).

* Соотношение (1) не выполняется при замене одного атома галоида, играющего роль атома В, на другой, что связано с пересечением потенциальных кривых, относящихся к различным реагентам ⁽²⁾ (см. сноску на стр. 712).

М. УСАНОВИЧ

ОБ УРАВНЕНИЯХ ЛИКВИДУСА И СОЛИДУСА ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 31 VIII 1956)

Из уравнения Клапейрона — Клаузиуса, записанного в виде

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{L(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2},$$

и уравнения изотермы упругости пара двойной системы (закон Рауля) вытекает

$$\ln \frac{Y_A}{X_A} = \frac{L_A(T_A - T)}{RT_A T};$$

$$\ln \frac{Y_B}{X_B} = \frac{L_B(T_B - T)}{RT_B T}, \quad (1)$$

где Y_A — молярная доля компонента А в твердой фазе; X_A — молярная доля А в жидкой фазе, находящейся в равновесии с твердой фазой при температуре T ; L_A и T_A — соответственно теплота и температура плавления А; R — универсальная газовая постоянная; Y_B , X_B , L_B и T_B — соответствующие величины для компонента В.

Уравнения (1) и (1а) были выведены Ван Лааром ⁽¹⁾ для непрерывного ряда твердых растворов. В действительности, как мы увидим, они не ограничиваются случаем непрерывного ряда твердых растворов, а представляют уравнение состояния идеальных систем, объединяющее в самом общем виде уравнение Клапейрона — Клаузиуса с законом Рауля. Однако, они не являются уравнениями ликвидуса $f(x, T) = 0$ или солидуса $f(y, T) = 0$.

Последние могут быть выведены из (1) и (1а) при колебании допустимых условий. В случае, когда А и В не образуют твердых растворов, т. е. $Y_A = 1$ и $Y_B = 1$, каждое из двух уравнений обращается в известную логарифмику (уравнение ликвидуса) Шредера

$$-\ln X_A = \frac{L_A(T_A - T)}{RT_A T};$$

$$-\ln X_B = \frac{L_B(T_B - T)}{RT_B T}. \quad (2)$$

Решая совместно (2) и (2а) для эвтектической точки ($T = T_E$), в которой $X_A + Y_B = 1$, получаем

$$\exp\left(-\frac{L_A(T_A - T_E)}{RT_A T_E}\right) + \exp\left(-\frac{L_B(T_B - T_E)}{RT_B T_E}\right) = 1$$

По точке пересечения кривых, выражающих зависимости

$$1 - \exp\left(-\frac{L_A(T_A - T)}{RT_A T}\right) \text{ и } \exp\left(-\frac{L_B(T_B - T)}{RT_B T}\right)$$

от T , находим T_E . Зная T_E , мы легко можем найти состав эвтектики

Уравнение (3) представляет уравнение солидуса идеальной системы с эвтектикой.

В случае, когда А и В образуют непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов*, $X_A + X_B = 1$ и $Y_A + Y_B = 1$. Сочетая эти условия с (1) и (1а), получаем:

$$X = \frac{1 - \exp \frac{L_B (T_B - T)}{RT_B T}}{\exp \frac{L_A (T_A - T)}{RT_A T} - \exp \frac{L_B (T_B - T)}{RT_B T}}. \quad (4)$$

Это уравнение вывел довольно сложным путем Зельц (2). Оно является уравнением ликвидуса непрерывного ряда твердых растворов, подчиняющихся закону Рауля.

Уравнение солидуса, также полученное Зельцем, запишется в виде;

$$Y_A = \frac{1 - \exp \frac{L_B (T_B - T)}{RT_B T}}{1 - \exp \left(\frac{L_B (T_B - T)}{RT_B T} - \frac{L_A (T_A - T)}{RT_A T} \right)}. \quad (5)$$

Таким образом, идеальным (подчиняющимся закону Рауля) системам отвечают два типа диаграмм: эвтектическая и диаграмма I типа Розебома. Они описываются уравнениями (2), (2а), (3), (4) и (5).

Институт химических наук
Академии наук КазССР

Поступило
31 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Я. Аносов, С. А. Погodin, Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947, стр. 319—320. ² Н. Seltz, J. Am. Chem. Soc., 56, 307 (1934).

* Экстремумы противоречат закону Рауля.

Э. Ф. ЧАЙКОВСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О КОЭФФИЦИЕНТАХ ГЕТЕРОДИФФУЗИИ
В СПЛАВАХ $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$, $\text{Fe} - \text{Cr}$ С ИСКАЖЕННОЙ
И НЕИСКАЖЕННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 3 VII 1956)

В данном исследовании выполнялось рентгенографическое определение коэффициентов гетеродиффузии по способу, описанному в (1). Изготавливавшиеся образцы представляли плоские диски одного из компонентов диаметром 7 мм, электролитически покрывавшиеся пленкой другого металла требуемой толщины. Составной образец помещался в цилиндрическую камеру для обратной рентгено съемки с диаметром барабана 72 мм, насаживавшуюся на катод острофокусной трубки (рис. 1). Во время съемки осуществлялось вращение образца вокруг оси, перпендикулярной его поверхности. Малая инструментальная ширина линий обеспечивалась получением острого фокуса, располагавшегося на круге фокусирования, на котором помещались также пленка и образец. Линейные размеры фокального пятна обычно не превышали 70—80 μ . При исследовании различных систем применялось излучение разной длины волны от разных анодов (Fe — в случае системы $\text{Cu} - \text{Ni}$, V — при исследовании системы $\text{Fe} - \text{Cr}$, Cr — для получения рентгенограмм в системе $\text{Fe} - \text{Ni}$; анод Fe применялся с Mn фильтром, при ванадиевом аноде использовалась только β_1 линия). В связи с малой теплопроводностью материала применявшихся анодов ток через трубку не превышал обычно 0,25—0,5 ма при напряжении 30—40 кв. Питалась трубка от обычной высоковольтной установки, в которой цепь накала нити трубки была стабилизирована. Для осуществления сравнения интенсивности линий на разных снимках, что было полезно в контрольных целях, снимки выполнялись со стандартом, изготовленным в форме накладного плоского сектора диска небольшой толщины (0,2—0,3 мм) из вещества, дающего интерференционные линии в благоприятном интервале углов.

При исследовании систем $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$ и $\text{Fe} - \text{Cr}$ — использовались образцы из дисков каждого компонента, покрывавшихся слоем другого. Были приготовлены также отдельные от подложки пленки Ni , Cu , Fe , которые до диффузионного отжига подвергались раздельному нагреванию с целью снятия «искажений» решетки и приведения металла в состояние близкое к равновесному.

Предварительное рентгенографическое исследование показало, что непосредственно после электролиза получающиеся пленки обнаруживают размытие линий на рентгенограммах. Расчет фотометрических кривых размытых линий, выполненный методами гармонического анализа (2), позволил определить величину «микрдеформаций» и размер мозаичных областей в пленках. После предварительного отжига уже при сравнительно низких температурах (400—500°) исходное размытие линий практически снималось. Диффузионный отжиг выполнялся для образцов: 1) из электролитической пленки, осажденной на массивный диск; 2) из двух электролитических пленок, последовательно осажденных, и 3) из электролитической пленки, полученной в свободном состоянии и предварительно отожженной до достаточно

высоких температур (пленки Cu — до 1060°, пленки Ni и Fe — до 1100°), после чего она поджималась к массивному равновесному диску второго компонента для осуществления надежного контакта. Таким образом гетеродиффузия осуществлялась: а) в образцах, где оба компонента были в состоянии близком к равновесному, б) в образцах с обоими неравновесными компонентами в исходном состоянии и в) в образцах с одним равновесным и одним неравновесным компонентом. К сожалению, диффузионный отжиг образцов с поджатой пленкой Cu не удалось осуществить безупречно, почему данные о диффузии для образца с обоими компонентами в равновесном состоянии в системе Fe — Cu получены не были.

Диффузионные отжиги образцов и предварительные отжиги пленок производились либо в вакуумной печи (Fe — Cu), либо в печи с атмосферой H₂. Оптимальные толщины электролитических пленок были рассчитаны по толщине поглупающего слоя и подтверждены опытным путем (пленка Ni на Cu 3 м; пленка Cu на Ni 3,5 м, пленка Fe на Cu 4,5 м; пленка Cu на Fe 2,5 м, пленка Ni на Fe 5,3 м, пленка Fe на Ni 1,3 м. Приведенные цифры справедливы для рентгеновского излучения, указанного выше).

Каждый образец подвергался диффузионным отжигам продолжительностью 1 час при последовательно возрастающих температурах, начиная с 400°, через 100°. После каждой диффузионной выдержки фиксировалось изменение распределения концентраций, по сравнению с полученным после отжига при предшествовавшей более низкой температуре. Тем самым исключалась возможность обработки результатов по широко известному способу Матано (3), но зато получалось преимущество большей надежности определения температурной зависимости D , ибо все значения D при разных температурах устанавливались по результатам опытов с одним образцом. Способ расчета величины D в зависимости от концентрации описан в сообщении (1).

На рис. 2, 3 показаны рентгенограммы образцов систем Fe — Ni, Fe — Cu после диффузионных отжигов при разных температурах. Образец в системе Fe — Cu состоял из электролитической пленки Fe, осажденной на неравновесный Cu, а в системе Fe — Ni — из пленки Ni на неравновесном Fe.

На рис. 4 показаны экспериментально найденные распределения концентраций в тех же образцах после отжигов при разных температурах. Кривые в системе Fe — Ni обнаруживают площадку при 600° в области, где образуется фаза Fe — Ni₃. По данным кривых рис. 4 и других аналогичных, относящихся к остальным образцам, были вычислены значения D в функции от концентрации и от температуры (табл. 1). По данным зависимости $\lg D$ от $\frac{1}{T}$ были определены энергии активации Q , значения которых также приведены в табл. 1.

Как следует из полученных данных, коэффициенты гетеродиффузии для «неравновесных» и для предварительно отожженных образцов отличаются весьма заметно (например, в системе Cu — Ni в 20 раз). Это обстоя-

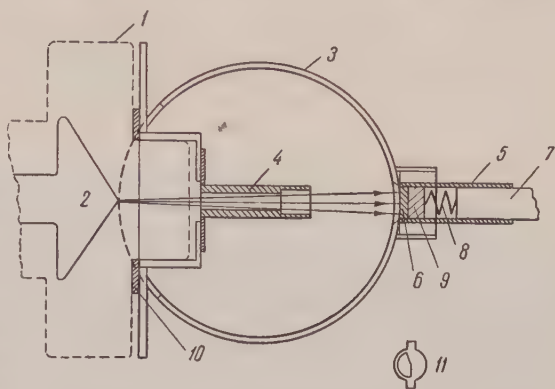


Рис. 1. Схема получения рентгенограмм: 1 — корпус трубки, 2 — анод трубки, 3 — корпус камеры, 4 — диафрагма, 5 — держатель образца и стандарта, 6 — образец и стандарт, 7 — вал мотора, 8 — пружина, 9 — прокладка, 10 — установочная шайба, 11 — форма стандарта

А. Система Cu—Ni. $D \cdot 10^{11}$ см²/сек.

Оба компонента неравновесны						Cu равновесна, Ni неравновесна					Оба компонента равновесны				
$t, ^\circ\text{C}$	концентрация Cu, ат. %					концентрация Cu, ат. %					концентрация Cu, ат. %				
	17	33	50	72	90	17	33	50	72	90	17	33	50	72	90
600	2,0	—	—	—	6,3	0,5	—	—	—	0,6	—	—	—	—	—
700	4,6	5,0	5,5	6,7	10,1	1,5	1,6	1,6	1,7	2,0	—	—	—	—	0,1
800	—	9,6	10,2	11,0	20,1	4,4	4,5	4,6	4,8	5,5	0,4	—	—	0,6	1,0
900	—	—	—	—	—	—	10,2	10,3	11,0	12,2	3,2	3,4	3,6	4,0	—
1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,0	21,2	23	—	—
$Q, \frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	—	13	—	—	11	—	21	—	—	20	53,6	—	—	48,4	—

Б. Система Fe—Ni. $D \cdot 10^{12}$ см²/сек.В. Система Fe—Cr. $D \cdot 10^{11}$ см²/сек.

Оба компонента неравновесны						Оба компонента равновесны					Оба компонента неравновесны				
$^\circ\text{C}$	концентрация Ni, ат. %					концентрация Ni, ат. %					$^\circ\text{C}$	концентрация Cr, ат. %			
	31	46	62	77	92	31	41	62	77	92		44	62	81	94
600	1,7	—	—	2,5	2,6	—	—	—	—	—	800	1,0	1,1	1,4	2,1
700	6,6	8,0	9,5	11,6	—	1,3	—	—	—	2,6	900	2,0	2,3	2,9	6,3
800	—	28,1	—	—	—	11,1	—	—	21	20	1000	—	3,3	4,0	9,3
900	—	—	—	—	—	70,0	92	122	—	—					
$Q, \frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	25	25	—	—	—	—	46	—	46	—	$Q, \frac{\text{ккал}}{\text{г-ат}}$	—	13,5	13,5	—

тельство иногда ускользает от наблюдения при определении коэффициентов диффузии некоторыми методами, использующими радиоактивные изотопы, где необходимое время диффузионных отжигов составляет десятки часов и исходные различия в поведении образцов успевают нивелироваться.

В этой связи следует заметить, что рентгенографическая методика определения D рассчитана на регистрацию диффузионного процесса на отрезке $x \approx 5 \cdot 10^{-4}$ см, что при временах от 10 до 10^4 сек. позволяет определять коэффициенты диффузии в интервале $\sim 10^{-8} - 10^{-12}$ см²/сек. Возможность использования малых выдержек позволяет при рентгенографическом исследовании установить отличия в коэффициентах диффузии у образцов с равновесной и искаженной решеткой (⁴), которые играют определенную роль в разных процессах кристаллизации, связанных с диффузией на малые расстояния (порядка микронов).

Описанная выше погрешность в определении величины коэффициентов гетеродиффузии при рентгенографическом определении складывается из относительных погрешностей значений градиента концентраций $\frac{dc}{dx}$ и пло-

щади $\int_{x_1}^{x_2} \Delta c \cdot dx$ (¹). С учетом погрешности, обусловленной принятыми при

(220) Fe
(220) Ni

Стандарт Ag
(311)
(222)

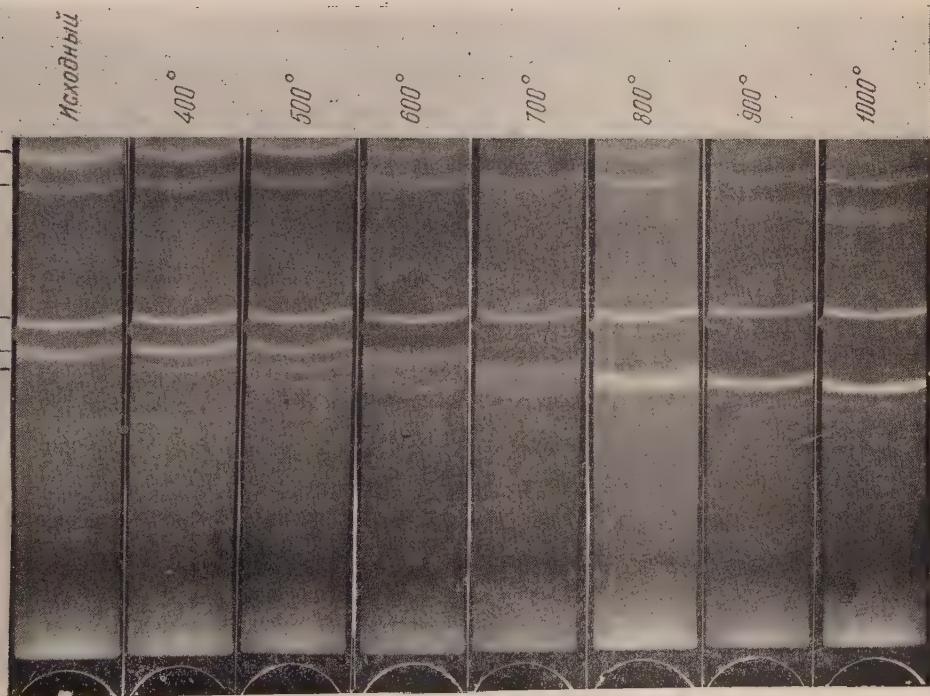


Рис. 2

Стандарт Al
(220)
(311)

(211) Cr
(211) Fe

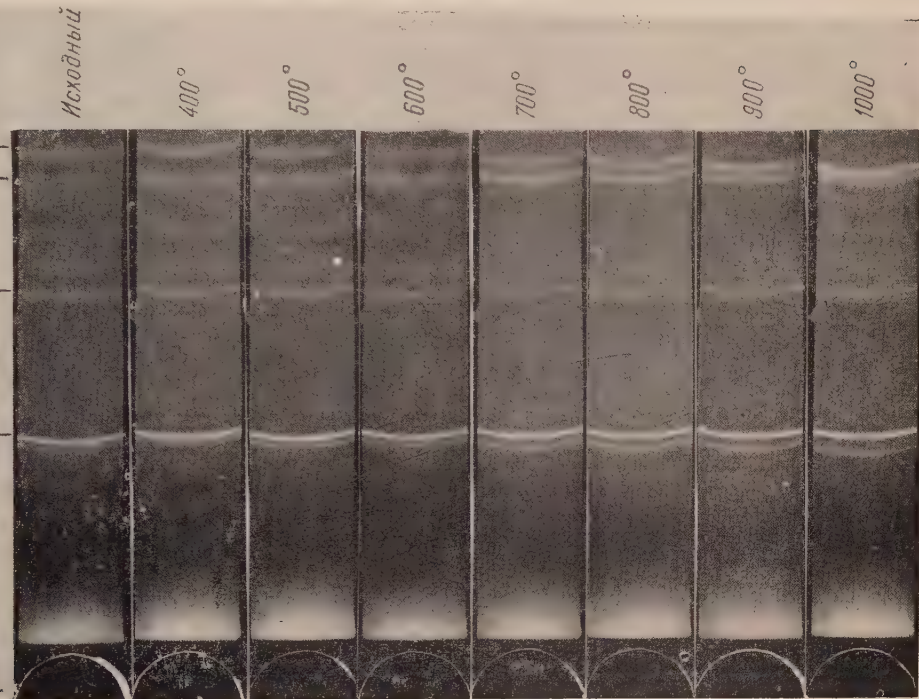


Рис. 3

Рис. 2. Рентгенограммы диффузионного образца системы Fe — Ni. Оба компонента неравновесны, Ni сверху. К α -излучение Cr

Рис. 3. Рентгенограммы диффузионного образца системы Fe — Cr. Оба компонента неравновесны Fe сверху. К β -излучение V

счете упрощениями, суммарная погрешность в определении D составляет 40 до 60% при полной ширине интерференционной линии (дублета), равной 1 полного интервала концентраций. Если ширина интерференционной ли-

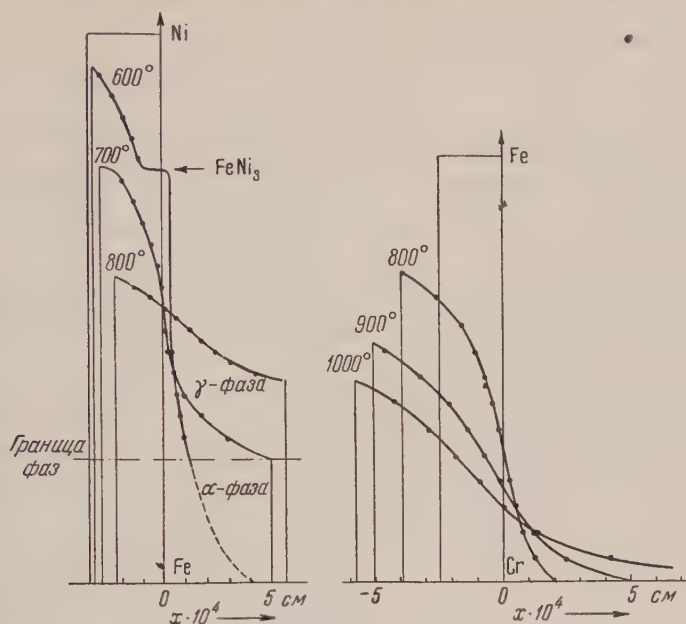


Рис. 4. Примеры кривых распределения концентраций; построение проведено по способу, описанному в (1), по данным рентгенограмм рис. 2, 3

и составляет большую часть полного интервала концентраций, расчетная ошибка возрастает и при ширине линии в $1/3$ полного интервала концентраций доходит до 200% от измеряемой величины.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
29 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Я. Пинес, Э. Ф. Чайковский, ДАН, 111, № 6 (1956). ² Б. Я. Пинес, Острофокусные рентгеновские трубки и прикладной рентгеноструктурный анализ, 1955. ³ В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949. ⁴ С. Т. Конюевский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5 (1937).

М. Е. ЯНИЦКАЯ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ и С. З. БОКШТЕЙН
О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ НА СКОРОСТЬ САМОДИФФУЗИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 8 IX 1956)

Вопрос о влиянии малых концентраций легирующих элементов на диффузионную подвижность атомов растворителя твердого сплава имеет существенное практическое значение в связи с задачей получения сплавов с заданными свойствами, в частности жаропрочных. Следует отличать влияние примесей на объемную и граничную диффузию.

Концепция, объясняющая влияние примесей на скорость объемной диффузии и самодиффузии воздействием их на термодинамические свойства

Таблица 1

Параметры самодиффузии серебра в сплавах серебро-медь

№№ сплавов	Cu, ат. %	D_0 см ² /сек.	E кал/моль	Интервал температур, °C
1	0,00	0,62	45200	690—906
2	0,17	0,65	45200	780—906
3	0,17	1,06	41000	690—780
4	0,84	0,68	45200	780—906
5	0,84	0,08	39000	690—906
6	1,68	0,07	40600	725—906
7	5,00	0,06	39900	725—880
8	8,15	0,04	38300	725—830

сплава (например, на теплоту сублимации), непригодна для объяснения действия малых концентраций. Действительно, примеси существенно повышают коэффициент самодиффузии растворителя при столь малых концентрациях, когда теплота испарения растворителя и другие его парциальные термодинамические свойства практически неизменны.

Для иллюстрации этого положения нами были определены параметры самодиффузии и термодинамические характеристики растворителя в двух системах, из которых одна (Ag—Cu) имеет положительные, а другая (Ag—Sn)—отрицательные отклонения от закона Рауля.

Самодиффузия исследовалась методом тонкого слоя⁽¹⁾. Найденные значения параметров самодиффузии приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1 и 2, небольшой процент примеси меди и олова значительно снижает энергию активации серебра.

Примеси в количестве 0,17; 0,84 % Cu и 0,18% Sn влияют на энергию активации лишь при относительно низких температурах.

Термодинамические характеристики серебра в рассматриваемых системах были определены нами экспериментально методом изотопного обмена⁽²⁾. Помимо этого, для системы серебро—медь теплота разбавления была рассчитана по полуэмпирическим формулам, предложенным Крупновским⁽³⁾.

Полученные теплоты разбавления серебра в растворах, содержащих до 1,68 ат. % меди и до 2,8 ат. % олова, практически равны нулю. Вели-

Таблица 2

Параметры самодиффузии серебра в сплавах серебро-олово

№№ сплавов	Sn, ат. %	D_0 см ² /сек.	E кал/моль	Интервал температур, °C
9	0,18	0,622	45200	830—906
10	0,18	0,132	41700	700—830
11	0,48	0,128	40900	700—830
12	0,91	0,170	40500	700—830
13	2,80	0,200	40250	700—830
14	4,56	0,225	39700	700—830

ны, относящиеся к сплавам более значительных концентраций, представлены в табл. 3. Из них видно, что диффузионные характеристики сплавов являются более чувствительными к примесям, чем термодинамические.

Очевидно, что малые добавки не могут существенно изменить теплоту парения, которая является средней величиной. Энергия переходного состояния самодиффузии вблизи атома в примеси может быть резко снижена, что сказывается на скорости самодиффузии, особенно при относительно высоких температурах. Отметим, что малые примеси не могут дать значительного уменьшения скорости диффузии, так как не могут быть реализованы опыты, в которых не сказывалась проводимость основной массы металла.

Причиной изменения диффузионных характеристик разбавленных сплавов является возникновение вокруг атомов растворенного вещества областей с повышенной подвижностью или так называемых «коротких путей диффузии» (4). Независимо от конкретных причин появления «коротких путей диффузии», возникает задача описания влияния их на среднюю подвижность атомов в сплаве.

Рассмотрим следующую простую модель. Пусть примеси создают в части объема ρ повышенный коэффициент самодиффузии D_1 , в то время как коэффициент самодиффузии чистого растворителя равен D_0 , а эффективный коэффициент самодиффузии — D .

Диффузионное сопротивление среды при последовательном соединении участков приблизительно равно сумме их диффузионных сопротивлений (для стационарного режима это является строгим), т. е. равно сумме величин, обратных коэффициенту диффузии $\left(\frac{1}{D_i}\right)$.

Это приближение, пригодное для описания диффузии по линейным траекториям, применимо, как это далее будет показано, к пограничной диффузии совершенно не описывает объемную.

Действительно, равенство нулю коэффициента диффузии в одном из участков приостанавливает весь процесс ($D = 0$), что, конечно, не должно иметь места при объемной диффузии. Также неправильным будет суммирование проводимостей (D_i), что отвечает представлению о параллельном течении потоков. В этом легко убедиться, приняв один из парциальных коэффициентов диффузии равным бесконечности.

Очевидно, что наличие в объеме областей с измененной подвижностью не отвечает ни параллельному, ни последовательному соединениям.

Для стационарного процесса диффузии этот вопрос может быть рассмотрен в общем виде. Действие такой области совершенно подобно влиянию на электрическое поле сфер внутри диэлектрика с отличным значением диэлектрической постоянной, так как уравнение Пуассона при отсутствии зарядов эквивалентно диффузионной стационарной задаче.

Для случая сферических областей эти задачи рассматриваются в связи с выводом уравнений Клаузиуса — Мосотти, Лоренц — Лоренца, теория магнитной проницаемости и т. д. Для эллипсоидальных областей решение дал Фрике (5), при рассмотрении электропроводности суспензий.

Для случая сферических областей и малых концентраций это решение может быть записано в следующем виде:

$$\frac{D - D_0}{D_0} = 3\rho \frac{D_1 - D_0}{D_1 + 2D_0}. \quad (1)$$

Таблица 3

Теплоты разбавления серебра

Система	2-й компонент, ат. %	Теплота разбавления серебра, кал/моль	
		эксперим. данные	расчетн. данные
Ag—Cu	5	— 40	—16
Ag—Cu	8,15	—100	—46
Ag—Sn	4,56	+130	—

Для случая $\frac{D_0}{D_1} \ll 1$ уравнение переходит в следующее:

$$\frac{D - D_0}{D_0} = 3\rho \left(1 - \frac{3D_0}{D_1}\right). \quad (2)$$

Таким образом, если $D \rightarrow \infty$, то:

$$\frac{D - D_0}{D_0} = 3\rho. \quad (3)$$

Это означает, что выключается не ρ -часть объема, как это имело бы место при последовательном соединении, а величина втрое бóльшая.

Из уравнения (2), воспользовавшись выражением, определяющим энергию активации

$$\frac{\partial \ln D}{\partial T} = \frac{E}{RT^2},$$

нетрудно вывести эффективное значение энергии активации и предэкспоненциального фактора:

$$E = E_0 - 9\rho \frac{D_0}{D_1} (E_0 - E_1), \quad (4)$$

$$A = A_0 \left\{ 1 + 3\rho - 9\rho \frac{D_0}{D_1} \left(1 - \frac{E_0 - E_1}{RT} \right) \right\}, \quad (5)$$

где E_0 и D_0 — энергия активации и коэффициент диффузии чистого растворителя, E_1 и D_1 — то же, относящееся к области с повышенной подвижностью.

Мы видим, что при $D_1 \rightarrow \infty$, $E = E_0$, что естественно, ибо в этих условиях диффузия идет вне областей с повышенной подвижностью. Так как при

$E_1 = E_0$ снова возникает равенство $E = E_0$, E должно проходить через максимум.

Линейная зависимость между изменением коэффициента самодиффузии и концентрацией выполняется для сплава серебра и меди при концентрациях, не превышающих 2 ат. %, а оловом — 1 ат. %.

Угловой коэффициент прямой на рис. 1 связан с двумя характеристиками ρ и D_1 , которые не могут быть определены из одного опыта.

Имеются, однако, возможности для следующих двух оценок.

1. Приняв $D_1 = \infty$, мы получаем из величины ρ радиус возмущенной области.

Это значение, равное в системе Ag — Cu $4 \cdot 10^{-8}$ см и в системе Ag — Sn $7 \cdot 10^{-8}$ см, будет нижним пределом радиуса, что видно из уравнения (2).

2. Из температурной зависимости $\frac{D - D_0}{D_0}$, считая, что ρ не зависит от температуры и, приняв для D_1 экспоненциальную зависимость, можно получить значение D_1 . Расчет показывает, что в исследованных системах величина выражается уравнениями:

$$D_1 = 1,1 \cdot 10^{-5} \exp \left(\frac{17000}{RT} \right) \quad (\text{Ag} - \text{Cu}),$$

$$D_1 = 1,6 \cdot 10^{-5} \exp \left(\frac{18000}{RT} \right) \quad (\text{Ag} - \text{Sn}).$$

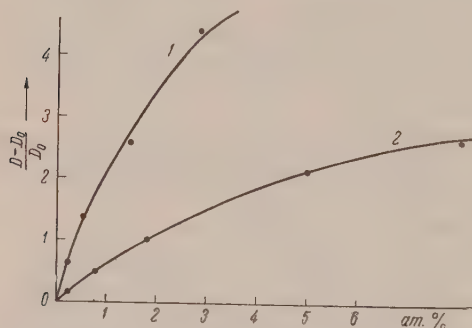


Рис. 1. Концентрационная зависимость изменения коэффициентов самодиффузии серебра при 1000° K: 1 — Ag — Sn, 2 — Ag — Cu

Возникает вопрос о применимости соотношения (1) для описания процесса наложения объемной диффузии и диффузии по границам зерен и блоков. Видимо, благодаря тому, что здесь «короткие» пути соединяются друг с другом, более близким приближением для больших путей диффузии является представление о параллельном соединении сопротивлений.

Рассмотрим с аналогичной точки зрения влияние примесей на пограничную диффузию. Поскольку пограничная диффузия может рассматриваться как последовательное соединение сопротивлений, малые примеси могут резко уменьшить эффективный коэффициент диффузии. Из уравнения (1) для объемной диффузии следует, что если $D_1=0$, т. е. что в некоторой сфере диффузия прекращается, то $\frac{D-D_0}{D_0} = \frac{3}{2} \rho$.

Таким образом, эффект действия области с нулевой подвижностью в 1,5 раза больше эффекта, который был бы при параллельном соединении. Между тем показано (⁶), что 0,1% бора уменьшает коэффициент диффузии по границам зерен никеля почти в 10 раз. Этот эффект, по-видимому, связан не только с наличием повышенной концентрации бора у границ зерен, но и с повышенным влиянием замедляющих добавок при схеме последовательно соединенных сопротивлений. Ускоряющее действие коротких путей диффузии в пограничной диффузии должно быть меньше, чем в объемной. Таким образом, при одинаковой интенсивности действия замедляющий эффект будет действовать на границе сильнее, чем в объеме, а ускоряющий — меньше.

Считаем приятным долгом выразить благодарность Я. В. Шевелеву и Н. Рубинштейну за обсуждение результатов и указание литературных источников.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
29 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Крюков, А. А. Жуховицкий, ДАН, **15**, 3 (1953). ² А. А. Жуховицкий, М. Е. Яницкая, С. Н. Крюков, ЖФХ, **29**, 7 (1955). ³ W. P t a k, I. Polon. Acad. Sci., **2**, 3, 139 (1954). ⁴ C. Z e n e r, J. Appl. Phys., **22**, 372 (1951). ⁵ C. F r i k e, Phys. Rev., **24**, 575 (1924). ⁶ С. З. Бокштейн, Т. Т. Гудва, С. Т. Кишкин, Э. Л. Мороз, Завод. лаб., № 4 (1955).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ, А. Л. РОЗЕНТАЛЬ
и А. Х. ЭГЛИТ

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД С МЕТАНОМ В УСЛОВИЯХ
«КИПЯЩЕГО» СЛОЯ**

В работе (¹) описана схема получения водорода на основе нефтяного кокса в термоконтактных процессах. Водород образуется в результате окисления восстановленной железной руды водяным паром. Восстановление руд производится водяным газом, полученным газификацией нефтяного кокса. Окисление и восстановление руды проводится в «кипящем» слое при непрерывной циркуляции твердых частиц.

Возможными сырьевыми источниками для процесса могут служить не только нефтяной кокс, но и другие сорта топлив, газификация которых дает газ с относительно невысоким содержанием двуокси углерода. Особый интерес представляют газообразные углеводороды, поскольку при прямом восстановлении железных руд такими газами отпадает ступень газификации и ресурсы газов, в состав которых входят углеводороды, весьма значительны.

Температура прямого восстановления железных руд не должна превышать 800—900°; повышение температуры выше указанного предела может привести к спеканию руды. Как показано рядом исследований (²⁻⁴), в этих условиях реакционная способность метана крайне низка и для полного восстановления руды в неподвижном слое требуется время до 2—3 суток, причем на последних этапах восстановления образуется значительное количество сажистого углерода.

Инертность метана в реакциях восстановления связана, по-видимому, с тем обстоятельством, что восстановителем является не метан, а продукты его разложения — углерод и водород. Реакция распада метана каталитически ускоряется металлическим железом. При восстановлении отдельных крупных кусков руды металлическое железо образуется прежде всего на внешней поверхности куска, а при восстановлении в неподвижном или движущемся слое — на входе потока в слой. В этой области начинает интенсивно протекать реакция распада метана на элементы и затрудняется доступ углерода к невосстановленным частям руды. Таким образом, в указанных случаях металлическое железо является затвором, препятствующим реакции, а протекание реакции сопровождается образованием сажи.

На основании изложенных представлений можно ожидать, что изменение физических условий проведения процесса, позволит значительно ускорить реакцию восстановления руд метаном.

Такие возможности открываются при использовании «кипящего» слоя. При проведении реакции в «кипящем» слое руды каждая из частиц в среднем находится в одинаковых газодинамических и кинетических условиях. Поскольку размер частиц невелик, то восстановитель может попадать почти во все точки частицы. Углерод, образовавшийся на какой-либо частице, может либо восстанавливать окислы железа на той же частице, либо диффундировать продуктами реакции и восстанавливать соседние частицы. Таким образом, уменьшение размеров и перемешивание частиц должны привести к уничтожению затвора, препятствующего реакции и к интенсификации процесса.

Из кривых на рис. 2 и 3 видно, что по мере протекания восстановления скорость процесса постепенно уменьшается и по израсходовании 130—150 см³ газа (что близко к стехиометрическому расходу метана на восстановление Fe_2O_3 до FeO) процесс протекает с незначительной скоростью. При 87° наблюдаемая скорость расходования метана достигает нуля (скорость увеличения объема CO и H_2 в системе равна скорости образования CO_2 и H_2O), даже объем газа несколько уменьшается. Затем скорость реакции резко возрастает, и процесс потребления газа за несколько минут доходит до конца.

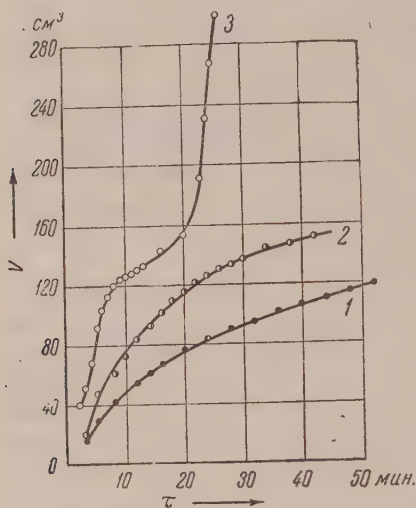


Рис. 2. Восстановление руды метаном при циркуляции газа 320 см³/мин. 1—740°, 2—800°, 3—870°

При наличии катализатора — металлического железа, а затем весь метан, поступающий в реактор, разлагается за проход полностью, и скорость восстановления руды, пропорциональная количеству метана, прореагировавшего в единицу времени, достигает постоянного значения (анализ газа, отобранного из системы в это время, показал, что содержание метана в циркулирующей смеси не превышает 5—10 объемн. %). Процесс потребления газа при 870° заканчивался за 25—30 мин.

По той же схеме были проведены опыты на лабораторной установке несколько более крупных масштабов — при загрузке руды в реактор 100—200 г. Скорость циркуляции газа была равна 1000—2000 об/об/час.

Для полного восстановления обожженного бакальского сидерита, смеси 40% того же сидерита и 60% магнетита криворожского красного железняка, огарка от обжига колчедана и других образцов руд требовалось время порядка 1—1,5 часа.

Результаты опытов показывают, что при температурах 850—900° в условиях «кипящего» слоя метан активно восстанавливает руды.

Техническая реализация процесса восстановления руд метаном связана прежде всего с возможностью организации «кипящего» слоя руды, в котором не происходило бы сцепления частиц с прекращением их движения.

Проверка поведения руды была осуществлена на крупной пилотной установке с диаметром реактора 150 мм при загрузке руды (обоженного сидерита).

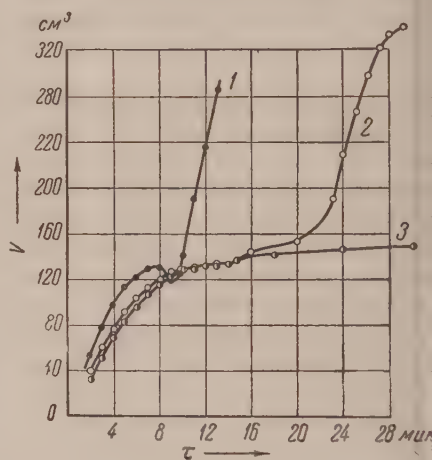


Рис. 3. Восстановление руды метаном при 870°. 1—570 см³/мин., 2—320 см³/мин., 3—160 см³/мин.

кальского сидерита) 10 кг. Размер частиц руды 0—2 мм. Тепло, необходимое для подогрева газа и для проведения реакции, подводилось через стенку аппарата. Прекращение «кипения» слоя привело бы к резкому уменьшению температуры в центре слоя. Проверка показала, что при 850—900° возможна организация «кипящего» слоя без слипания частиц. За один час восстановления был получен продукт, содержащий 71,6 вес. % железа, в том числе 67,5 вес. % металлического железа. Содержание углерода в образце составляло 0,15 вес. %.

Изложенное позволяет заключить, что при получении водорода в качестве восстановителя железных руд может использоваться не только водяной газ, но и другие восстанавливающие газы, в том числе газы с высоким содержанием метана.

Поскольку реакция восстановления руд метаном в «кипящем» слое протекает с большой скоростью и техника проведения процессов в «кипящем» слое достаточно изучена, можно ожидать, что описанный метод найдет эффективное применение для производства губчатого железа.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, Тр. Инст. нефти АН СССР, 8, 134 (1956). ² Н. П. Чижевский, Сборн. Производство губчатого железа, 1933, стр. 77. ³ Б. А. Коваль, Сталь, № 11—12, 11 (1941). ⁴ W. G. Clark, Gas., 18, 24, № 1 (1942).

С. Н. ИВАНОВ

О ГЕНЕЗИСЕ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 25 V 1956)

В последние годы были получены новые данные о геологии колчеданных месторождений Урала. Разведочными работами и крупномасштабным геологическим картированием было выяснено, что ранее подмеченная в некоторых районах приуроченность колчеданных месторождений к брахи-антиклинальным складкам ⁽⁴⁾ представляет собой вообще характерную особенность локализации колчеданного оруденения на Урале. К таким же выводам приводит изучение и Алтайских месторождений ⁽¹⁾. К антиклинальным структурам приурочены Сибайское, Учалинское, Бакр-Узякское, Тубинское и многие другие месторождения Южного Урала. Такая же закономерность отмечается и в Мугоджарах. Выяснение строения рудных полей на среднем Урале сильно затруднено метаморфизованностью горных пород, и здесь в последние годы детальными работами обнаружена приуроченность колчеданного оруденения к антиклинальным структурам. В частности такое положение оруденения устанавливается в Красноуральском (В. П. Логинов и Г. А. Курицина) и Кировоградском районе ⁽⁸⁾. В районе Левихинского месторождения антиклинальное строение рудного поля, предполагавшееся ранее В. С. Коптевым-Дворниковым ⁽³⁾, ныне подтверждается глубоким структурным бурением. Антиклинальное строение рудоносного участка является сейчас и на Султановском колчеданном месторождении, расположенном не в главной, а в восточной вулканогенной зоне Урала. На Южном Урале складчатые структуры, к которым приурочено колчеданное оруденение, сложены фаунистически охарактеризованными отложениями нижнего, среднего и верхнего девона.

В 1948—1950 гг. в вулканогенно-обломочных зеленокаменных породах верхнесилурийского возраста, перекрывающих с угловым несогласием рудомещающие толщи Левихинского месторождения, В. П. Логиновым были обнаружены кварцево-пирито-серицитовые и даже чисто пиритовые обособления. После микроскопического изучения они были истолкованы им как обломки, возникшие при древнем размыве рудомещающих пород и самих рудных залежей. Эти обособления действительно очень похожи на обломки крапленых и сплошных руд и, несомненно, были созданы тем же рудообразующим процессом, что и сами колчеданные залежи. В последнее время аналогичные пиритные обособления в вулканогенно-обломочных зеленокаменных породах были обнаружены в Учалинском, Тубинском, Сибайском, Султановском и в других месторождениях. Детальное исследование и взаимное сопоставление сульфидных обособлений из различных месторождений привело нас к выводу, что мы имеем дело скорее всего с псевдоморфозами пирита по обломкам каких-то вулканогенных пород, видимо, обогащенных пиритом и лейкоксеном. Эти пиритные псевдоморфозы аналогичны бесчисленному количеству аналогичных псевдоморфоз из пумпелита, хлорита, анкерита и других минералов, составляющих эти, ныне зеленокаменные, а некогда пирокластические породы. В некоторых кварцево-пиритных и пиритных псевдоморфозах можно наблюдать зависимость распределения пирита от

внешних ограничений обломка, которая среди других признаков метасоматического возникновения этих обособлений является решающей.

Изучение рудовмещающих пород показало, что нигде нет никаких следов наложения регионального метаморфизма на предшествующий рудный (3). Более того, установлено, что кварцево-серитовые, серицито-хлоритовые и другие околорудные метаморфические изменения имеют широкое распространение в колчеданосных районах Среднего Урала, гораздо слабее проявлены в Учалах, Сибее и почти отсутствуют на Бляе и в месторождениях Мугоджар. Изучение этих измененных горных пород показывает, что они генетически связаны, с одной стороны, с региональным метаморфизмом, а с другой — с рудными залежами. Слабое проявление или даже отсутствие указанных околорудных изменений близ колчеданных залежей Южного Урала и сильное их развитие около месторождений Среднего Урала можно объяснить не только путем допущения более позднего регионального-метаморфического происхождения этих изменений (3), но и предположением о несколько иной геологической обстановке при рудоотложении на Южном Урале, вследствие чего и строение руд месторождений этой района отличается от такового на Среднем Урале.

Месторождения Среднего Урала, как известно, залегают среди толщ имеющих возраст древнее верхнего лудлоу и несут ясные признаки динамического метаморфизма, в то время как в Сибее и Учалах рудовмещающие породы принадлежат к карамалыташской свите, имеющей возраст D_1^2 (4). Не исключена возможность, что указанные колчеданные месторождения на Южном Урале формировались не только в несколько иных условиях, но и в другое время.

Массивные сплошные серно- и медно-колчеданные руды, составляющие основную массу колчеданных руд, в подавляющем большинстве среднеуральских месторождений не подверглись после кристаллизации главного минерала — пирита какой-либо заметной деформации (7)*. Но с другой стороны, эти руды часто слагают линзовидные тела, огибаемые сланцами. Более того, в крутых изгибах рудных залежей Дегтярки и Карабаша массивные руды не обнаруживают признаков заметной деформации. В то же время изучение внутренней кристаллической зональной структуры пирита и также других особенностей руд южноуральских и среднеуральских месторождений показывает, что они образовались в близких, хотя и не в совершенно одинаковых условиях. Отсюда можно сделать вывод, что либо руды среднеуральских и южноуральских месторождений полностью перекристаллизованы, либо они созданы после главного этапа регионального динамометаморфизма. В этом последнем случае линзовидные формы рудных тел следует рассматривать как возникшие путем избирательного замещения линзовидных тел горных пород неоднородных вулканогенных и вулканогенно-осадочных метаморфизованных толщ.

В последние годы установлено, что в отдельных случаях полосчатые руды в месторождениях Среднего Урала имеют колломорфное строение и включают остатки незамещенных филлитовых сланцев (11). С другой стороны, недавно были обнаружены типичные полосчатые руды в лежащих к востоку Сибайского месторождения и в месторождении Джиланда в Мугоджарах. Проведенное нами исследование этих руд показало, что они имеют с одной стороны, много общего как по своему строению, так и по геологическому положению с полосчатыми рудами Среднего Урала, а с другой — несомненно представляют собой частично (избирательно) замещенные сульфидными тонко-слоистыми туфо-песчаниками. В настоящее время представляется несомненным, что по крайней мере значительная часть полосчатых руд

* В работе (7) я рассматривал незональные каемки у кристаллических зерен пирита как результат гомогенизации вещества в уже существующих зернах. Однако не исключена возможность, что чистые каемки есть новообразования. В этом случае вывод об отсутствии заметной деформации массивных руд теряет свою силу в отношении руд Дегтярки, которые должны подвергнуться дополнительному изучению.

колчеданных месторождений Среднего Урала возникла в результате избирательного метасоматоза первоначально осадочных (вулканогенно-осадочных), затем, видимо, в различной степени метаморфизованных горных пород.

Аще А. Н. Заварицкий отмечал трудность объяснения прожилков гипса близ рудных тел Красногвардейского месторождения, которое он предположительно рассматривал как уцелевшие остатки первоначальных скоплений, подобных наблюдающимся в месторождениях Курамано. В последние годы на Красногвардейском и отчасти других месторождениях были обнаружены значительные скопления гипса и ангидрита протяженностью до 200 м ⁽¹⁰⁾. Изучение этих скоплений, проведенное в нашей лаборатории А. В. Горохом, обнаружило очень тонкие сростания гипса с пиритом и особенно с кальцитом, хлоритом и серицитом. Установлено замещение ангидрита гипсом, но нет обратных отношений, каких можно было бы ожидать при метаморфизме первоначальных скоплений гипса. Развитие гипса свидетельствует не в пользу предположения о региональном метаморфизме месторождений, поскольку при метаморфизме возникли в горных породах на этих же месторождениях такие минералы, как темная слюда, эпидот и актинолит.

Для сохранения основных положений гипотезы А. Н. Заварицкого ^(2, 3) неизменном виде мы должны в настоящее время сделать по крайней мере два следующих допущения: а) антиклинальные структуры, к которым прирочены многие колчеданные месторождения, являются не складчатыми, а вторичными образованиями, а первичными, своеобразными структурами блекания древних вулканических построек; б) руды как среднеуральских, как и южноуральских месторождений являются перекристаллизованными — сформированными в процессе регионального метаморфизма. Трудно также обойтись без еще двух допущений: в) кварцево-серицитовые породы возникли около руды из неразложенных пород в процессе регионального метаморфизма и г) денудация вулканогенных пород, непосредственно вмещающих колчеданные месторождения, и формирование древних конгломератов обломками этих пород происходили всегда при условиях, исключающих окисление руд. Эти новые допущения являются маловероятными, но все же не исключены. Однако есть и другой возможный путь объяснения особенностей колчеданных месторождений Урала.

В измененных горных породах, вмещающих колчеданные месторождения, имеются признаки тонкого избирательного замещения одних минералов минеральными агрегатами другими. Отчетливые следы избирательного метасоматоза наблюдаются также и в рудах ⁽⁶⁾. Можно думать, что процесс тонкого избирательного метасоматоза был главным процессом формирования колчеданных месторождений*. В таком случае можно без крупных допущений удовлетворительно объяснить всю совокупность большого фактического материала по геологии колчеданных месторождений Урала. При этом мы должны признать их возникшими после главного этапа динамического регионального метаморфизма путем избирательного метасоматоза горных пород, приобретших в наиболее дислоцированных районах Среднего Урала линзовидные и другие формы, свидетельствующие об их метаморфическом стереогенезе.

Следствием новой точки зрения является признание следующих положений: а) колчеданное оруденение на Урале непосредственно не связано с древним вулканизмом; б) колчеданное оруденение на Среднем Урале имеет, скорее всего, поздне-каледонский возраст, хотя не исключено, особенно на Южном Урале, его еще более позднее происхождение, в) на восточном склоне Урала, видимо еще в догерцинское время, происходила интенсивная складчатость (этот вывод подтверждается и непосредственными

* Впервые в печати роль избирательного метасоматоза при формировании колчеданных месторождений была отмечена мною в 1947 г. ⁽⁶⁾. Еще раньше идею об избирательном замещении развивал в своих выступлениях А. В. Пек, опубликовавший свои исследования в 1950 г. ⁽³⁾.

наблюдениями (¹²); г) зеленокаменные региональные изменения вулканических пород, по-видимому, могут служить дополнительным оценочным признаком перспективных районов в отношении колчеданного оруденения на Урале, как это предполагал еще в 1929 г. А. Н. Заварицкий, возможная генетическая связь между колчеданными и контактово-метасоматическими оруденениями, а, следовательно, необходимо проявлять особое внимание в отношении колчеданного оруденения при оценке районов Зауралья с сильным проявлением контактово-метасоматической минерализации.

Горно-геологический институт
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
23 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Амирсланов, Вопросы геологии Азии, 2, 1955. ² А. Н. Заварицкий, Тр. Геол. инст. АН СССР, 5 (1936). ³ А. Н. Заварицкий и др., Колчеданные месторождения Урала, Изд. АН СССР, 1950. ⁴ С. Н. Иванов, Изв. АН СССР, геол., № 5 (1944). ⁵ С. Н. Иванов, Тр. Горно-геол. инст. УФАН, в. 8 (1945). ⁶ С. Н. Иванов, Тр. Горно-геол. инст. УФАН, в. 11 (1947). ⁷ С. Н. Иванов, Зап. Всесоюз. минерал. общ., № 2 (1950). ⁸ И. Н. Крылов, А. П. Наседкин, Тр. Свердлов. горн. инст., в. 22 (1955). ⁹ О. А. Нестянова, Тез. докл. Совещ. по унификации стратиграфических схем Урала, Л., 1956. ¹⁰ В. Г. Максенов, К. Ф. Лисовский, Тр. Горно-геол. инст. УФАН, в. 20 (1953). ¹¹ Г. Ф. Червяковский, Зап. Всесоюз. минерал. общ., № 4 (1952). ¹² Г. Ф. Червяковский, ДАН, 105, № 4 (1955).

Вл. А. КОМАР

К СТРАТИГРАФИИ ОРДОВИКА И СИЛУРА СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ВИЛЮЙ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 18 VII 1956)

Ордовикские и силурийские отложения, присутствие которых на р. Вилюй было впервые доказано Р. Мааком⁽⁵⁾ в 1854 г., изучались ранее исследователями ((³⁻⁵, ⁷) и др.) В 1950—1951 гг. существовавшие ранее стратиграфические схемы были уточнены (¹, ⁶), причем среди развитых здесь отложений были выделены (снизу вверх): 1. Устькутская свита, отнесенная по остаткам *Tollaspis* (?) *quartus* Z. Max.; *Andesaspis* sp.; *Obolidae* *Syntrophopsis* aff. *arkansasensis* Ulr. et Coop. к нижнему ордовика. 2. Нижняя гипсоносная или криволуцкая свита, содержащая в основании *Ogmopora prinstaense* Foerste и соответствующая по возрасту среднему и верхнему ордовика. 3. Меикская свита, для которой по обильной и разнообразной илурийской фауне и некоторым ордовикским формам был принят возраст переходный от ордовика к силуру. 4. Вилючанская свита, отнесенная к венлоку без палеонтологического обоснования. Однако, сопоставление этого разреза с одновозрастными отложениями других районов Сибирской платформы встретило ряд затруднений. Это касалось, в особенности, отложений среднего и верхнего ордовика, почти лишенных палеонтологической характеристики и вследствие этого объединенных в одну свиту.

Исследования, проведенные Геологическим институтом АН СССР в 1954—1955 гг., в процессе которых в ряде пунктов среднего течения р. Вилюй и его притоков в различных свитах ордовика и силура были собраны ранее неизвестные здесь органические остатки*, позволяют сейчас представить разрез этих отложений в следующем виде (снизу вверх).

Устькутская свита O_1^1 , видимой мощностью около 100 м, представлена олубовато-серыми и красноватыми слоистыми песчанистыми известняками, доломитами, плоскогалечными известняковыми конгломератами и водорослевыми известняками с прослоями красных и зеленых мергелей, алевролитов и глин. Характерным является обилие в слагающих ее породах многоприбойных знаков, трещин усыхания, знаков ряби и реже—псевдорифоз по каменной соли на плоскостях наслоения. В верхней части свиты по рр. Вилюй, Холомолох и рч. Тетин-Юрях собраны остатки брахиопод *Finkelburgia* sp. и трилобитов *Kuraspis obscurus* N. Tchern., *Kuraspis* sp., позволяющих, по заключению О. Н. Андреевой и З. А. Максимовой, относить эти отложения к низам нижнего ордовика.

Чуньская свита O_1^2 , имеющая мощность до 80 м, сложена желтовато-серыми массивными оолитовыми и скорлуповатыми доломитами, доломитовыми известняками и сильно песчанистыми доломитами с прослоями водорослевых известняков в виде характерных тонкослоистых «караваеподобных» образований. Среди обильных органических остатков, собранных

* Определение органических остатков произведено О. Н. Андреевой, З. Г. Балашевым, Л. А. Востоквой, В. А. Ивановой, З. А. Максимовой, Е. А. Модзалевской, О. И. Никифоровой и А. И. Обут

по рр. Вилюй, Куранах, Балыктах, Харьялах, Аппая, Вилючан и другим, определены следующие: брахиоподы—*Syntrophopsis arkansasensis* Ulr. et Coop. Syn. sp., *Finkelburgia bellatula* Ulr. et Coop., *Obolus* sp., трилобиты—*Pseudoacrocephalites ilgaensis* (Z. Max. in coll.). *Plethopeltides magnus* (Z. Max. in coll.), *Hystericurus* sp.; гастроподы—*Palaeacmaea humilis* Ulrich et Scof.; *Scenella compressa* Ulrich et Scof., *Archinacella* cf. *depressa* Ulrich et Scof., наутилоидеи—*Albertoceras* sp. Приведенный комплекс дает основание отнести эти отложения к верхней половине нижнего ордовика и сопоставить их с чуньской свитой O_1^2 рр. Моркоки, Мойеро ⁽⁶⁾, Норильского района и др.

Кривоуцкая свита O_2^1 , имеющая мощность до 50 м и литологически резко отличная от подстилающей ее чуньской свиты, на которой она залегает без видимого перерыва (левый берег р. Вилюй в 5 км ниже устья р. Куранах и другие пункты), представлена пестроцветными глинами, алевролитами и мергелями с частыми прослоями желтоватых и розоватых иногда фосфатизированных известняков и реже— крупнозернистых кварцевых известковистых песчаников. Во многих пунктах по р. Вилюй, а также по рр. Кучугуй, Балыктах, Аппая и Вилючан в этих отложениях собраны остатки: брахиопод—*Apomatella peregrina* Andr., *Rafinesquina* sp., *Camalotaechia* sp., *Lenorthis girardi* Andr., *Planidorsa lenaica* Andr., трилобитов—*Ceraurus bifurmis* L. Max., *Homotelus* sp., *Pterygometopus* sp., остракод—*Tetradella ovalis* V. Ivan, *Tet. costata* (V. Ivan. in coll.) *Tet. maslov* V. Ivan., мшанок—*Rhinidictya* sp.; наутилоидей—*Proterocameroceras* sp. О. Н. Андреева, определявшая брахиопод, считает, что они характерны для кривоуцкой свиты O_2^1 и аналогичны встречающимся в разрезах рр. Лены, Подкаменной Тунгуски и Мойеро. По заключению В. А. Ивановой остракоды характеризуют самую нижнюю зону кривоуцкой свиты O_2^1 и известны из разрезов рр. Нюя, Джерба, Мойеро, Нижняя Тунгуска и др. Благодаря этому комплексу органических остатков появилась возможность выделить в бассейне среднего течения р. Вилюй кривоуцкую свиту, соответствующую по возрасту нижней половине среднего ордовика. Ранее считалось ^(1, 6) что эти отложения, широко развитые на Сибирской платформе и палеонтологически хорошо охарактеризованные, в изучаемом районе или не отлагались или фациально замещены гипсоносными образованиями.

На отложения кривоуцкой свиты O_2^1 с постепенным переходом налегают гипсоносная толща мощностью до 60 м, представленная зеленовато-серыми глинистыми доломитами и мергелями с частыми прослоями и линзами розоватого и белого гипса. На плоскостях наложения пород наблюдаются обильные псевдоморфозы по каменной соли. В семи метрах ниже кровли гипсоносных отложений (р. Вилюй, Маган-Хая) встречены *Eurypterus* sp. и остракоды, определенные В. А. Ивановой как *Primitia* cf. *czekanowski* Schmidt. Этот вид также определен из залегающей выше меикской свиты *Primitia czekanowskii* описана Ф. Б. Шмидтом из отложений лландоверского водораздела рр. Вилюй и Оленек. Стратиграфическое положение гипсоносных отложений, залегающих между кривоуцкой свитой O_2^1 и меикской свитой S_1^1 позволяет предположить, что по возрасту они могут относиться к верхней половине среднего ордовика и всему верхнему ордовика и соответствовать мангазейской O_2^2 и долборской O_3 свитам других районов Сибирской платформы. Однако не исключена возможность, что самая верхняя часть гипсоносных отложений, содержащая указанные выше органические остатки, частично относится к лландоверу.

Непосредственно на гипсоносных отложениях без видимого перерыва залегает меикская свита S_1^1 , имеющая мощность около 100 м и представленная карбонатными породами с обильными и разнообразными органическими остатками. Возраст свиты определялся ранее ^(1, 6) как «переходный от ордовика к силуру». Однако, в нижней части меикской свиты (правы

берег р. Вилючан в 3 км ниже устья рч. Стаан; левый берег Вилюя в 4 км ниже устья Кучугуй, Балыктах) удалось найти граптолитов — *Paraclimacograptus innotatus* (Nicholson), *Diplograptus* sp., *Paraclimacograptus* aff. *innotatus* (Nicholson), характерных по заключению А. М. Обут, для нижнего и среднего лландовери. Присутствие граптолитов в нижней части меикской свиты позволяет относить ее целиком к лландовери. Отложениями меикской свиты заканчивается разрез силура бассейна среднего течения Вилюй.

Залегающая выше вилючанская свита А. А. Арсеньева и В. А. Ивановой (или «верхняя гипсоносная толща» О. И. Никифоровой⁽⁴⁾) была отнесена к венлоку без палеонтологического обоснования.

В настоящее время, благодаря находкам верхнедевонских — нижнекаменноугольных лепидофитов *Heleniella* typ. *Theodori* Zal. и *Lepidodendron* . *stylicum**, нижекаменноугольных листоногих *Palaeolimnadiopsis viluensis* Ig. Varentsov**, а также выделенных ранее С. Н. Наумовой⁽²⁾ споровых комплексов, возраст вилючанской свиты определяется как верхний девон — нижний карбон.

Таким образом, новые исследования значительно уточняют ранее существовавшую схему стратиграфии ордовикских и силурийских отложений среднего течения р. Вилюй и позволяют в деталях сопоставить ее с единой схемой стратиграфии, предложенной О. И. Никифоровой⁽⁶⁾ для ордовика и силура Сибирской платформы. Обосновано выделение чуньской (O_1^1) и криволицкой (O_1^2) свит, ранее на р. Вилюй не устанавливавшихся. Особенно интересными являются обнаруженные здесь палеонтологически охарактеризованные отложения криволицкой свиты O_1^2 , указывающие на существование в нижней половине среднего ордовика нормальных морских условий, аналогичных условиям существовавшим в других районах Сибирской платформы. По остаткам граптолитов выяснен силурийский возраст меикской свиты, считавшейся переходной от ордовика к силуру. Кроме того, новые данные, полученные в отношении вилючанской свиты, позволяют достаточно уверенно определять ее возраст как верхнедевонский-нижнекаменноугольный и утверждать, что в разрезе среднего течения р. Вилюй присутствуют также среднепалеозойские отложения.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Арсеньев, В. А. Иванова, Сборн., посвящен. 90-летию акад. В. А. Обручева, 1, Изд. АН СССР, 1954. ² М. Е. Бердичевская, ДАН, 105, № 2 (1955). ³ Е. С. Бобин, Изв. Главн. геол.-разв. управл., 49, № 2 (1930). ⁴ В. Н. Зверев, Изв. геол. ком., 44, № 5 (1925). ⁵ Р. К. Маак, Вилюйский округ Якутской области, СПб, 1886. ⁶ О. И. Никифорова, Матер. ВСЕГЕИ, Нов. сер., общ. сер., вып. 1 (1955). ⁷ А. Г. Ржонсницкий, Зап. Российск. Минер. общ., 51, № 1 (1918).

* Определены М. Ф. Нейбург

** Определены И. М. Варенцовым

В. В. МЕЛЬНИЦКИЙ

О БОРОПРОЯВЛЕНИИ В ТАГИЛО-КУШВИНСКОМ РАЙОНЕ УРАЛА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 10 VIII 1956)

Основные геологические черты Тагило-Кушвинского района сводятся главным образом к широкому развитию вулканогенно-осадочных, метаморфических среднепалеозойских образований и пород так называемой габбро-перидотитовой формации. В состав вулканогенно-осадочных толщ входящие порфириты, их туфы, сланцы, известняки и доломиты. Породы габбро-перидотитовой формации представлены дунитами, перидотитами, габбро и более кислыми дифференциатами основной магмы — сиенитами.

Характерным для района является широкое развитие скарновых образований, часто сопровождаемых железными и реже медными рудами. Их существованию всеми исследователями признается как пространственная, так и генетическая связь скарновых месторождений Тагило-Кушвинского района с интрузиями сиенитов.

В тектоническом отношении этот район приурочен к крупному так называемому зеленокаменному синклинию. Тагило-Кушвинский район является одним из немногих районов Урала, где зафиксированы на значительной площади проявления борной минерализации. Борсодержащие минералы здесь представлены датолитом, аксинитом, турмалином и вилуитом (?). Наиболее распространенными являются датолит и аксинит.

Датолит в Тагило-Кушвинском районе впервые был обнаружен Н. Ю. Федоровым⁽⁹⁾ в измененных известняках Липовского марганцевого месторождения.

Аксинит установлен на руднике им. III Интернационала В. А. Заварицким⁽²⁾. Позднее, в 1953 г., о наличии аксинита в скарнах Лебяжинского и Первоуральского железорудных месторождений указывали Н. В. Куклин и др. Имеются сведения о наличии бора в скарнах Гороблагодатского месторождения.

В 1954 г. автором в процессе изучения бороносности Урала на основании спектральных анализов бор был обнаружен (сотые и десятые доли процента) в гранато-эпидотовых скарнах, роговиках, известняках и сиенитах Высокогорского месторождения, в туфогенных породах Лебяжинского месторождения, в известняках и сланцах Сапальского марганцевого месторождения.

Многочисленные боропроявления, благоприятные геологические предпосылки, заключающиеся в развитии скарнов, известняков, доломитов, приуроченных к контактам сиенитов и гранитоидов, вулканогенных пород в Тагило-Кушвинском районе, а также наличие значительной датолитовой минерализации в Краснотурьинском районе, характеризующемся сходной геологической позицией^(3, 10), позволили нам в том же 1954 г. выделить данный район в качестве перспективного в отношении его бороносности. Был высказано предположение о возможности выявления здесь месторождения борных руд скарнового типа (датолитовых, людвигитовых и др.).

В результате поисковых работ, производившихся в 1955 г. партией Главгеохимразведки под руководством А. Э. Сас, было обнаружено

значительное скопление датолита в пределах рудного поля Лебяжинского железорудного месторождения.

В тот же период этой партией в процессе опробования kernового материала одного из железорудных месторождений, расположенном близ Лая, было констатировано высокое содержание B_2O_3 (8—9%) в скарнах, в основании чего А. Э. Сас полагал, что в последних содержится датолит.

Годом раньше на наличие бора в скарнах этого месторождения (спектральные анализы) обратил внимание Е. И. Клевцов (Уральское геологическое управление), который считал, что бор здесь связан с аксинитом. За аксинит, как это выяснилось в период нашего посещения месторождения в 1955 г., принимался тонкозернистый розовый минерал, образующий прожилки и включения в гранатовых скарнах. В дальнейшем этот минерал именовался датолитом.

В результате просмотра керна скважины и полевого химического анализа еще внимание было обращено на тонкозернистую желтовато-серую породу, состоящую из граната и карбоната, и напоминающую по внешнему облику датолитосодержащие скарны, известные на Дальнем Востоке (5). В этих широко развитых породах качественным анализом с помощью хинализарина был обнаружен бор.

Просматривая шлифы, изготовленные из скарнов этого месторождения, автор констатировал три борсодержащих минерала: датолит, аксинит и борсодержащий везувианвилуит (?), ранее принимавшийся за аксинит.

В ассоциации с упомянутыми минералами находится гранат, кальцит, же — пренит, серпентин. Рудные минералы в бороносных скарнах, как правило, отсутствуют.

Наиболее распространенными из борсодержащих минералов являются датолит и вилуит (?).

Д а т о л и т представлен мелкими ксеноморфными бесцветными, иногда грязненными зернами, с несовершенной спайностью. Оптически отрицательный; $2V = 72—74^\circ$; $N_g = 1672 \pm 0,003$; $N_p = 1625 \pm 0,003$. В шлифах наблюдается замещение датолитом карбоната и граната.

В и л у и т (?) образует мелкие неправильные зерна (0,2—0,4 мм), окрашенные в фиолетовый цвет различных оттенков. В шлифе почти бесцветный, некоторые зерна окрашены в бледнофиолетовый цвет, заметен плеохроизм; — в направлении No — бледно-фиолетовый, по N_e — белый. Оптически отрицательный; одноосный; $No = 1,710 \pm 0,003$; $N_e = 1,702 \pm 0,003$. Твердость 7. Содержание B_2O_3 3,4% (аналитик И. Г. Партола). Обычно находится в сростании с гранатом, кальцитом, реже с датолитом.

А к с и н и т представлен плохо ограненными мелкими кристаллами зеленовато-серого цвета. В шлифе бесцветен, иногда бледно-бурый. Плеохроизм не отмечен. Зерна аксинита сильно трещиноватые, большинство из них характеризуются волнистым угасанием. Оптически отрицательный; $2V = 72^\circ$ (замерено 4 зерна на столике Федорова по выходам двух зерен). В шлифе наблюдается отчетливое замещение аксинитом граната и кальцита.

Повышенная концентрация бора (десятые доли процента) в Тагильском сиенитовом массиве в известной степени может свидетельствовать о генетической связи бороносных скарнов с сиенитами. Связь бороносных скарнов с сиенитами Тагильско-Кушвинского района имеет и определенное химическое значение.

Накопленные факты свидетельствуют, что бороносными могут быть как основные, так и кислые породы. Известно много случаев нахождения аксинита, турмалина, но чаще датолита в диабазах, габбро, траппах. Т. Г. Саганов (8), С. Р. Нокколдс и Р. Л. Митчелл (9) обращают внимание на более высокое содержание бора в некоторых основных и ультраосновных породах по сравнению с кислыми. Последние два автора полагают, что подобное явление видимо связано с улетучиванием бора «из того, что может быть названо силикатной частью магмы».

А. П. Виноградов⁽¹⁾, ссылаясь на Т. Г. Сахама, С. Р. Нокколдса и др. также отмечает, что в основных и ультраосновных метаморфизованных породах, залегающих обычно вблизи древних осадочных образований, содержание бора выше, чем в кислых. Эти сведения также были приняты во внимание И. М. Курманом и В. В. Мельницким⁽⁴⁾. Вычисленное А. П. Виноградовым среднее содержание бора в дунитах, перидотитах, пироксенитах составляет $4 \cdot 10^{-3}$; в габбро, норитах, диабазах $1 \cdot 10^{-3}$; в гранитах $1,5 \cdot 10^{-3}$.

Что же касается содержания бора в основных и ультраосновных породах Среднего и Северного Урала и в частности интересующего нас района, то в результате спектральных анализов были получены следующие данные: дуниты — десятитысячные доли процента (4 анализа); пироксениты — десятитысячные (5 анализов), тысячные (1 анализ), сотые (1 анализ); габбро — десятитысячные (4 анализа), тысячные (4 анализа). Анализировались образцы, любезно переданные нам О. А. Воробьевой и Е. Д. Никольской с Кумбинского массива, г. Синей и Качканар, Денежкинского, Косвинского и Коньжаковского камней. Эти данные свидетельствуют о весьма низком содержании бора в основных и ультраосновных породах габбро-перидотитовой формации Урала.

Широкое боропроявление в описываемом районе может представлять и практическое значение.

Обычно все сколько-нибудь значительные концентрации борсиликатов, алюмоборсиликатов и гипогенных боратов связаны все же с гранитоидами (скарны дацитовые, данбуритовые, аксинитовые, людовигитовые, турмалинизированные грейзены и вторичные кварциты, медно-турмалиновые руды, турмалиновые пегматиты и кварцевые жилы и т. д.).

А. Е. Ферсман⁽¹¹⁾ подчеркнул характерные геохимические особенности бора, обуславливающие концентрации последнего в кислых магмах. О преимущественной концентрации бора в кислых магматических дифференциатах в какой-то мере могут свидетельствовать и экспериментальные исследования силикатных расплавов с присутствием фтора или бора, произведенные Д. П. Григорьевым и О. Н. Дмитриевским.

Как отмечает А. А. Сауков⁽⁷⁾, эти исследования показывают, что только благодаря наличию в расплаве фтора или бора может происходить ликвидация расплавов на два несмешивающихся слоя, причем бор совместно с другими более легкими элементами концентрируется в верхнем, более кислом по составу слое расплава.

Таким образом, не исключена возможность, что повышенная концентрация бора в сиенитах Тагило-Кушвинского района обусловлена процессами дифференциации борсодержащей основной магмы. А это положение в свою очередь может подтвердить правильность взглядов исследователей, сноскающих сиениты к продуктам дифференциаций основной магмы, породившей породы так называемой габбро-перидотитовой формации Урала.

Государственный научно-исследовательский
институт горно-химического сырья
Люберцы, Моск. обл.

Поступило
27 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Виноградов, Геохимия, № 1 (1956). ² В. А. Заварицкий, Метаморфизм зеленокаменных пород, вмещающих колчеданные месторождения им. III Интернационала. Колчеданные месторождения Урала, Изд. АН СССР, 1950. ³ Д. С. Косинский, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в 68, сер. рудн. месторожд. № 10 (1947). ⁴ И. М. Курман, В. В. Мельницкий, Тр. Инст. горно-хим. сырья, М., 1947. ⁵ В. В. Мельницкий, И. М. Курман, Технич. информ. Инст. горно-хим. сырья, № 2 (1947). ⁶ С. Р. Нокколдс, Р. Л. Митчелл, Сборн. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, под ред. В. В. Щербина, ИЛ, 1952. ⁷ А. А. Сауков, Геохимия, 1950. ⁸ Т. Г. Сахама, Сборн. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, под ред. В. В. Щербина, ИЛ, 1952. ⁹ Н. Ю. Федоров, Заметки Петроградск. горн. инст., 5, в. 2 и 3 (1915). ¹⁰ Е. С. Федоров, В. В. Никитин, Ежегодн. по геологии и минералогии России, 3, 1898—1899. ¹¹ А. Е. Ферсман, Геохимия, 4, Л. (1939).

О. К. ЧЕДИЯ

ПОЗДНЕЧЕТВЕРТИЧНЫЕ ПОПЕРЕЧНЫЕ ПОДНЯТИЯ В ДАРВАЗЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 7 VIII 1956)

В геологическом отношении Дарваз может быть разделен на две существенно различных области, граничащие по Дарваз-Каракульскому краевому разлому (¹⁰). К северо-западу от последнего находится область распространения мезо-кайнозойских пород, дислоцированных в альпийскую эпоху тектогенеза. Эту область, являющуюся восточной окраиной Таджикской депрессии, мы называем внешним Дарвазом. К юго-востоку от разлома находится область, сложенная палеозойскими породами, структура которой создана движениями герцинской эпохи (рис. 1). Эту область мы называем внутренним Дарвазом.

Наши трехлетние исследования территории Дарваза, направленные главным образом, на изучение верхнеэоценовых моласс, четвертичных отложений и геоморфологии позволили в пределах внешнего Дарваза наметить древнечетвертичные долины согласного характера с направлением течения СВ на ЮЗ и отдельные замкнутые седиментационные мульды того же возраста. Все это будет описано в работе геоморфологического направления. Здесь же мы кратко остановимся на характеристике весьма интересных положительных структур — поднятий, выявленных посредством геоморфологического анализа вышеупомянутых (древнечетвертичных) долин и более молодых эрозионно-аккумулятивных форм. Рассматриваемые поднятия выражаются в деформациях террас древне- и средне-четвертичного возраста* ориентированы в общем вкрест простирания альпийских структур. Если последние характеризуются северным и северо-восточным простиранием, то первые — западным и северо-западным простиранием.

На юге (рис. 1) вырисовывается поднятие, наблюдаемое по южной окраине г. Ходжа-Сортис (рис. 2). К востоку оно прослеживается в районе Шурабада и еще восточнее — в районе Сары-гора. При этом амплитуда** Шурабадского поднятия увеличивается с запада на восток от 150 до 1100 м.

Севернее, также по деформациям террас, намечается нижнеоби-мазарское поднятие. Причем в бассейне реки Оби-Сурхак шарнир данной структуры осложнен взбросом (азимут простирания 300°), секущим тавильдаинскую свиту (N₂). Амплитуда взброса 30 м; висячим является северное крыло.

Последнее, верхнеоби-мазарское, поднятие находится еще севернее. В бассейне реки Оби-Мазар оно устанавливается тоже по деформациям террас (рис. 2), в бассейне же реки Яхсу и в районе перевала Кафтар-моль — о максимальному подъему постели верхнеэоценовых конгломератов.

Анализ перечисленных поперечных поднятий позволяет сделать следующие выводы:

* Под древнечетвертичными нами понимаются террасы, сформированные в конце образования кулябской свиты (^{3,4}) и синхронных ей отложений. Под среднечетвертичными — днища древних переуглубленных долин (¹²).

** Разница высот одной и той же террасы между антиклинальными и синклинальными участками.

1. Продолжающийся рост линейно вытянутых (³, ⁵) с неогена складов в позднечетвертичное время осложнился наложением поперечных поднятий и соответственно разделяющих их прогибов малых масштабов. Это создает «решетчатое» распределение поднятий, между которыми формируются мультисубпараллельные зоны опускания.



Рис. 1. Схема расположения зон четвертичной аккумуляции и позднечетвертичных поперечных поднятий в Дарвазе: 1 — палеозойские образования; 2 — мезозойские, палеогеновые и нижнеогеновые отложения; 3 — верхнеогеновые молассы (тавилдаринская, карагаская и полизакская свиты); 4 — древнечетвертичные отложения (кулябская свита и ее аналоги); 5 — позднечетвертичные и современные отложения; 6 — направления древнечетвертичных долин; 7 — поперечные поднятия; 8 — дарваз-каракульский краевой разлом; 9 — линии разрывов (к данной статье разрывы не приложены)

2. Движения, приведшие к созданию структур подобного рода, очевидно, начались с конца древнего квартала, а наиболее сильно проявились в конце среднего квартала, так как в созданных ими деформациях участвуют не только древнечетвертичные террасы, но и днища переуглубленных долин, возраст которых мы условно считаем среднечетвертичным.

3. Увеличение амплитуд поперечных поднятий к внутреннему Дарвазу, как видно на примере Шурабадского поднятия, указывает, что в общих максимальных сводовых поднятиях с третичного по настоящее время приурочены к периферийным частям депрессии.

в) у поперечных разрывов направление подвижек почти совпадает с их простираением, у продольных же подвижки направлены почти вкрест простираения;

г) для поперечных разрывов типичны взбросо-сдвиговые подвижки, для продольных — взбросы, сбросы и надвиги.

Автор ⁽⁹⁾ делает еще, с нашей точки зрения, весьма интересный вывод: «поверхностные поперечные разрывы* можно рассматривать не как частные, а как слабо выраженную в геологических комплексах одну из основных групп современных разрывов, происходящих на глубине». Оказывается, далее, что и глубокие землетрясения ⁽⁷⁾ в большинстве своем связаны с разрывами, идущими вкрест простираения складчатых зон со сдвиговыми движениями от геосинклиналей к платформам.

Резюмируя эти данные, заимствованные из сейсмологических работ, остается подчеркнуть, что и на больших и на малых глубинах движения происходят как по продольным, так и по поперечным разрывам, очевидно с преобладанием последних.

Если в нижнем структурном этаже, представленном древними консолидированными породами, стресс типа пары сил приводит к разрыву, то, видимо, в верхнем структурном этаже результатом тех же усилий могут явиться и пластические деформации. Именно так мы и понимаем образование поперечных поднятий. Последнее находится также в полном соответствии с фактом преобладания вертикальной компоненты движений в очагах.

Если наше предположение о связи поверхностных структур с глубинными справедливо, то становится совершенно понятным и решетчатое размещение поднятий. Тогда тщательное изучение намеченных структур до некоторой степени может явиться интерпретацией сейсмических данных. К сожалению, последних для изученного района пока не имеется.

7. Наконец, следует отметить, что поперечные поднятия, деформировавшие днища переуглубленных долин, в определенных случаях создали благоприятные условия для длительной аккумуляции, что способствовало формированию (в данном случае золотых) россыпей. В этом смысле описанные структуры являются поисковым критерием на возможность нахождения выше их россыпных месторождений. Таким образом, и с этой чисто практической стороны вопроса поперечные поднятия заслуживают самого серьезного изучения.

Таджикский государственный университет
г. Сталинабад

Поступило
20 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Бархатов, ДАН, 86, № 6 (1952). ² В. В. Белоусов, Основные вопросы геотектоники, М., 1954. ³ Б. А. Борнеман и др., Тр. Тадж.-Пам. экспед. 1933, 24, 1935. ⁴ А. В. Введенская, ДАН, 80, № 4 (1951). ⁵ С. А. Захаров, Бюлл. МОИП, отд. Геол., № 1 (1955). ⁶ В. И. Кейлис-Борок, А. В. Введенская, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 25 (1954). ⁷ С. Д. Коган, ДАН, 99, № 1 (1954). ⁸ В. А. Кузнецова, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1948). ⁹ Т. И. Кухтикова, Изучение дислокаций в очагах Гармской области по данным региональной сети Средней Азии за 1952—1954 гг. Кандидатская диссертация, 1955 (Фонды Инст. сейсмологии АН ТаджССР). ¹⁰ М. М. Кухтиков, Уч. зап. Тадж. гос. ун-в., Юбилейн. сборн. тр. фак. естеств. наук, 1955. ¹¹ Л. Н. Малиновская, Изв. АН СССР, сер. геофизич., № 1, (1955). ¹² О. К. Чедия, Бюлл. Ленингр. общ. естествоисп., в. 1 (1956). ¹³ П. К. Чихачев, Тр. Тадж. компл. экспед., 1932, 4, 1934. ¹⁴ Н. С. Шатский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1951). ¹⁵ С. С. Шульц, Анализ новейшей тектоники и рельеф Тянь-Шаня, 1948.

* Устанавливаемые обычными геологическими методами — примечание О. Ч.

В. Н. ШИЛОВ

О СРЕДНЕМИОЦЕНОВЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ПОРОДАХ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЮЖНОГО САХАЛИНА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 2 VIII 1956)

Несмотря на довольно широкое распространение на территории южной половины острова Сахалина среднемиоценовых базальтовых пород, данные об их распределении и условиях залегания и составе отсутствуют. В известной работе В. М. Дервиз (2) рассмотрены изверженные и наряду с ними метаморфические породы лишь северной части острова. Единичные же петрографические исследования японских геологов (6, 10) касаются только более молодых щелочных пород верхнемиоцен-плиоценового возраста. В многочисленных отчетах геологов-производственников среднемиоценовые базальты называются почти всегда андезитами.

Рассматриваемые породы редко встречаются в форме самостоятельных тел, а большей частью образуют включения в составе вулканических брекчий, конглобрекчий, конгломератов и других грубообломочных образований, слагающих так называемую среднемиоценовую чеховскую свиту. Последняя по данным С. Н. Алексейчика и др. (1) является верхней частью койнджинской серии и сложена, помимо упоминавшихся выше образований, вулканическими туфами и редкими прослоями нормально-осадочных пород, содержащих обычно некоторое количество вулканического материала. Немногочисленные магматические тела, встречающиеся среди отложений чеховской свиты, в большинстве случаев имеют гипабиссальное происхождение и представлены маломощными пластовыми залежами и дайками.

В петрографическом отношении породы, образующие включения в вулканических брекчиях, конгломератах и т. д. и слагающие отдельные магматические тела, очень похожи друг на друга.

Внешне и те и другие представляют преимущественно темно-серые и черные, реже коричневатые и даже красноватые порфировые базальты. Часть пород имеет палеотипный облик и приближается к порфиритам. Породы магматических тел отличаются обычно большей свежестью, но и в них имеются следы вторичных изменений. На основании минералогического состава базальты можно разделить на оливиновые и безоливиновые. В качестве порфировых выделений в первых из них присутствуют оливин, моноклинный пироксен и плагиоклаз, во вторых — те же минералы, но без оливина.

Свежий оливин в оливиновых базальтах не сохранился и замещен чешуйчато-волокнистым и зеленовато-бурым, заметно плеохроирующим идингситом.

Пироксен, присутствующий в обеих разновидностях пород в виде короткостолбчатых кристаллов и неправильных удлиненных зерен, судя по углам оптических осей ($+47-50^\circ$) и погасанию (45°), а также по двупреломлению ($0,025$) относится к авгиту. В некоторых кристаллах центральная часть слагается обогащенным известью авгитом ($2V=+56^\circ$) или даже диопсид-сагитом ($V=+62^\circ$), тогда как краевая зона — менее известковистым и более железистым авгитом.

Плагиноклаз, представленный толстыми уплощенными таблицами является самым распространенным среди вкрапленников. Его количество бывает иногда настолько значительно, что позволяет считать рассматриваемые породы близкими к плагинобазальтам. Плагиноклаз полисинтетически сдвоен икован преимущественно по альбитовому закону.

Измерения на федоровском столике [$D_0N_g = 45^\circ$, $D_0N_m = 60^\circ$, $D_0N_p = 61^\circ$; $2V = -77(x)$ и $D_0N_g = 67^\circ$, $D_0N_m = 27^\circ$, $D_0N_p = 75,5^\circ$; $2V = -83(x)$] показывают, что плагиноклаз относится или к битовниту (№ 88), или к аноптиту (№ 96). Повышенная основность плагиноклаза является характерной особенностью известково-щелочных пород Сахалина.

Основная масса базальтов состоит из преобладающих микролитов плагиноклаза, неправильных зерен авгита и магнетита, местами склеенных девитрофицированным вулканическим стеклом. Структура основной массы большинства пород является микролитовой, причем часто с появлением субпараллельности в расположении микролитов плагиноклаза появляются переходы от пилотакситовой к трахитовой структурам. Базальты большинства магматических тел отличаются голокристаллическим характером основной массы и серийно-порфировой структурой. Это, наряду с довольно частым появлением структур основной массы, близких к микродолеритовым, подтверждает гипабиссальный характер почти всех магматических тел, доказанный для большинства из них по взаимоотношениям в поле.

Подсчеты на интеграционном столике дают возможность судить о количественных соотношениях, слагающих породы минералов (табл. 1).

Таблица 1

Минеральный состав пород (в процентах)

	№№ образцов			
	65б	66ж	69а	243Г
Плагиноклаз (вкраплен.)	63,3	34,8	55,4	44,2
Пироксен (вкраплен.)	8,6	0,7	9,6	3,2
Иддингсит	—	5,2	7,8	10,4
Рудный минерал	4,0	2,1	4,7	1,5
Основная масса	3,7	57,2	—	40,7
Плагиноклаз } в осн. массе	11,3	—	8,1	—
Пироксен }	9,1	—	14,4	—

Основная масса некоторых включений базальтовых пород в грубообломочных толщах полностью девитрофицирована, а пустоты выполнены калицитом, кварцем, хлоритом, цеолитом и пумпелинитом (?). Вкрапленники плагиноклаза часто пелитизированы и альбитизированы, пироксен же в большинстве случаев слабо хлоритизирован. Все эти изменения, присутствие вторичных минералов и обусловленная ими зеленоватая окраска придает породам отчетливый палеотипный облик и позволяют называть их порфиридами. Наиболее измененные породы с альбитизированными плагиноклазами обнаруживают сходство со спилитами.

Представление о химическом составе пород дают анализы трех образцов произведенные в лаборатории СахКНИИ аналитиками А. К. Марковой, В. С. Масловой и Л. Г. Пинчук (табл. 2).

Породы обладают значительной основностью: содержание кремнекислоты в них близко или ниже содержания ее в среднем из всех базальтов по Дэли. Во всех породах довольно высокое количество воды и потеря при прокаливании. Особенно в этом отношении выделяется порфирит 240^в. Несколько повышенное по отношению к аналогичным неизменным породам содержание Na_2O и особенно суммарного железа, одновременно с пониженным содержанием извести и магнезии, приближает породу к спилиту.

В обр. 244^а и 240^в (включения в брекчиях) наблюдается преобладание кисного железа над закисным; в базальте же из пластовой залежи (бр. 69^а) соотношение между этими компонентами обратное, обычное для этих пород. Количество извести во всех анализируемых породах по сравнению со средним мировым базальтом заметно повышено, а количество магнезии и щелочей несколько понижено — явление, характерное для японских пород известково-щелочной серии (8).

Таблица 2

	1	2	3		1	2	3
SiO ₂	49,73	43,73	47,31	<i>a</i>	5,0	7,7	5,3
TiO ₂	0,59	0,49	0,59	<i>c</i>	10,6	9,2	12,9
Al ₂ O ₃	18,12	17,19	20,79	<i>b</i>	23,0	26,2	21,3
Fe ₂ O ₃	8,52	10,18	3,03	<i>s</i>	61,4	56,9	60,5
FeO	2,24	4,47	7,25	<i>f'</i>	44,0	57,1	49,6
MnO	0,08	0,18	0,04	<i>m'</i>	35,0	27,3	36,5
MgO	4,45	3,70	4,11	<i>c'</i>	21,0	15,6	13,9
CaO	11,82	9,66	11,67	<i>n</i>	82,4	70,0	74,2
Na ₂ O	1,74	2,17	1,61	<i>t</i>	1,0	1,0	1,0
K ₂ O	0,59	1,35	0,77	Φ	33,8	37,8	13,6
H ₂ O	1,85	1,17	2,07	<i>Q</i>	2,0	-10,8	-2,2
п.п.п.	1,12	5,89	0,90	<i>a/c</i>	0,5	0,8	0,4
P ₂ O ₅	0,02	0,04	0,29				
SO ₃	0,23	—	—				
Сумма	101,10	100,22	100,43	3 1,97 \overline{RO} . R ₂ O ₃ ·3,98SiO ₂ $\alpha=1,60$;			
				2 1,63 \overline{RO} . R ₂ O ₃ ·3,12SiO ₂ $\alpha=1,35$;			
				1 1,67 \overline{RO} . R ₂ O ₃ ·3,58SiO ₂ $\alpha=1,53$			

1 — обр. 244^а — включение базальта в вулканической брекчии, диаметр 1 м.

2 — обр. 240^в — включение порфирита в вулканической брекчии, диаметр 0,5 м.

3 — обр. 69^а — базальт из пластовой залежи.

В заключение следует отметить, что рассмотренные базальтовые породы южной половины Сахалина имеют себе близких аналогов среди разновозрастных базальтовых пород Японии (7, 9) и наоборот, заметно отличаются от кислых пород Камчатки (3, 4) и Южного Приморья (6).

Сахалинский комплексный
научно-исследовательский институт
Академии наук СССР

Поступило
27 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Алексейчик, И. Н. Кузина, И. И. Ратновский, Бюлл. МОИП, геол., в. 5 (1954). ² В. М. Дervиз, Тр. Геол. ком., нов. сер., в. 102 (1915). ³ А. А. Меняйлов, С. И. Набоко, Тр. Камчатск. вулканол. ст., в. 2 (1948). ⁴ И. Пийп, Материалы по геологии и петрографии района рек Авачи, Рассошины, Гадки и Налачевы на Камчатке, Изд. АН СССР, 1941. ⁵ М. А. Фаворская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1950). ⁶ S. Iwao, Japan. J. Geol. and Geogr., 16 (1939). ⁷ H. Kuno, Trans. N. Y. Acad. Sci., Ser. 11, 14, № 6 (1952). ⁸ S. Tsuboi, Proc. 5 Pacific Sci. Congr., 3, 1933. ⁹ H. Tsuboi, Bull. Earthquake Res. Inst., Tokyo Imp. Univ., 15, part 1 (1937). ¹⁰ K. Yagi, Bull. Geol. Soc. Am., 64, № 7 (1953).

Р. П. РАФАЛЬСКИЙ и Ю. М. ДЫМКОВ

О ТРУБЧАТЫХ ПСЕВДОМОРФОЗАХ АРГЕНТИТА ПО САМОРОДНОМУ ПРОВОЛОЧНОМУ СЕРЕБРУ И ТЕМПЕРАТУРЕ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 VIII 1956)

В литературе описан искусственный трубчатый халькозин, полученный при обработке медной проволоки сероводородом в интервале температур 500—800° (¹). Серебряная проволока в тех же условиях также превращалась в трубчатый сульфид серебра. В области более низких температур (300°), при прочих равных условиях, образуется сплошной халькозиновый стержень без каких-либо полостей. Для серебра же, как было установлено нашими опытами, указанные явления легко воспроизводятся и при невысоких температурах в водных растворах.

Опыты с серебром проводились в запаянных кварцевых ампулах в автоклаве при температурах 140—300° в течение 18—72 час. В конце опыта автоклав закаливался в холодной воде или медленно охлаждался в печи.

В качестве исходного материала использовалась обычная серебряная проволока и самородное проволочное серебро, помещавшиеся в раствор тиосульфата (0,5 н) или гидросульфида натрия. Последний готовился пропусканием сероводорода через 0,1 н раствор NaOH в течение 30 мин. при комнатной температуре*. Действие того и другого раствора на металлическое серебро выше температуры порядка 200°, при которой начинается интенсивное разложение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сопровождающееся выделением H_2 , одинаково и выражается в полном превращении металлического серебра в сульфид серебра.

Образующийся аргентит** имеет трубчатое строение (рис. 1), причем форма и диаметр трубок отвечают форме и диаметру первоначальных проволочек. На поверхности сульфида вырастают хорошо образованные его кристаллы, облик которых зависит от характера охлаждения. После закалки автоклава наблюдается щетка длиннопризматических и игольчатых кристаллов длиной до 0,6 мм, и до 0,05—0,07 мм в поперечнике. Характерной особенностью этих кристаллов является то, что внутри они полые. При медленном охлаждении образуются таблитчатые и короткопризматические кристаллы до 0,3 мм в поперечнике. Принадлежность таблитчатых кристаллов к той или иной модификации сульфида неясна. Полые игольчатые кристаллы, суживающиеся к основанию, принадлежат, вероятно, акантиту.

В одном опыте, проведенном при 140°, за 52 часа все серебро, находящееся в растворе NaHS, также превратилось в сульфид, однако никаких признаков трубок внутри аргентита не было замечено.

Следует отметить, что при температурах 140—150° скорость реакции значительно замедляется. Так, если при 200° за 22 часа проволока диаметром

* Полученный таким образом раствор имеет нейтральную реакцию.

** В настоящем сообщении под аргентитом, за исключением случаев, когда это оговорено особо, подразумевается вообще сульфид серебра, а не только его кубическая модификация. Рентгеноструктурное же изучение показывает, что независимо от температуры опыта сульфид всегда имеет ромбическую, т. е. акантитовую, решетку.

5 мм полностью превращается в сульфид, то при 150°, при прочих равных условиях, она покрывается лишь тонкой его корочкой. При 140—150°, независимо от скорости охлаждения, на поверхности аргентита образуется мелкокристаллический его агрегат (поперечник кристаллов — сотые доли миллиметра), в котором встречаются отдельные тончайшие игольчатые кристаллики.

Трубчатые псевдоморфозы аргентита по самородному проволочному серебру, подобные полученным экспериментально, встречены одним из авторов в гидротермальном сереброрудном месторождении, в котором, помимо других минералов серебра, в значительных количествах, в виде скелетных образований и проволочных форм, встречается металлическое серебро. Проволочное самородное серебро является одним из самых поздних минералов гидротермальных жил. Оно, как правило, образуется позже обычного аргентита и часто ассоциирует с ним. В этом случае серебро вырастает в виде коротких, но сравнительно толстых нитей на выветренной поверхности кубо-октаэдров аргентита.

Наряду с этим, в ассоциации с тонкозернистым кварцем, скрытокристаллическим марказитом и пруститом, были обнаружены псевдоморфозы аргентита по проволочному серебру. Аргентит в грубых чертах сохранил все особенности формы проволочных кристаллов самородного серебра: спутанноволокнистый характер агрегатов, характерные петельчатые изгибы, скручивание кристаллов и их грубую продольную ребристость. Отдельные проволочные псевдоморфозы достигают 15 мм в длину и 1 мм в поперечнике. Поверхность псевдоморфоз подобна описанной выше для полученных искусственно при низких температурах: она представляет агрегат мелких изометрических кристаллов аргентита, на которых наблюдаются одиночные тонкие игольчатые кристаллы длиной до 0,2 мм, также принадлежащие сульфиду серебра, и, кроме того, — относительно крупные кристаллы прустита.

При разламывании проволочные образования аргентита показывают трубчатое строение, аналогичное в основных чертах наблюдаемому в экспериментах. Среди псевдоморфоз встречаются трубки, лопнувшие в продольном направлении и расщепившиеся на две или более загнутых ленты. Подобное явление воспроизводилось и экспериментально при температурах 250—300° большой длительности опытов. Очевидно, что при еще большей продолжительности оно может происходить и при более низких температурах. В этом случае, естественно, трубчатые формы отсутствуют.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что описанные природные трубчатые псевдоморфозы аргентита по самородному серебру образовались при температуре выше 140°. Сравнение кристаллических агрегатов на поверхности сульфида, наблюдавшихся в эксперименте, с природными, позволяет предполагать, что температура образования трубчатого сульфида гидротермальных жил была близка к 140—160°. С другой стороны для данного месторождения эта температура является приблизительной температурой окончания всего процесса образования гидротермальных жил, так как самородное проволочное серебро выделялось в них одним из последних минералов.

Явление образования трубчатого аргентита находится в прямой связи с фактом роста металлического проволочного серебра из твердых серебряных солей, неоднократно воспроизводившимся экспериментально. Образование сульфидного чехла на медной и серебряной проволоках обусловлено большой ионно-электронной проводимостью халькозина и аргентита,

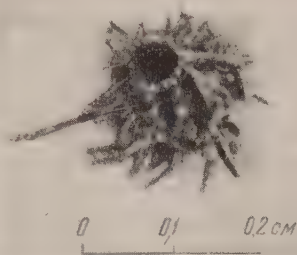


Рис. 1. Псевдоморфоза аргентита по серебру. Видна трубка на месте проволоки и щетка кристаллов аргентита.

благодаря которой ионы этих металлов свободно передвигаются в кристаллической решетке сульфидов, тогда как ионы серы остаются почти неподвижными. Другое необходимое условие — непроницаемость сульфидного чехла по отношению к окружающей среде, содержащей ионы серы. Это объясняет образование трубчатых сульфидов хорошо согласуется с механизмом роста проволочного серебра, который был экспериментально подтвержден Дженсеном⁽²⁾. Последний показал, что рост серебряной проволоки происходит в ее основании в результате большой подвижности ионов серебра в сульфиде этого металла. Проведенные нами опыты, в дополнение к ранее известным фактам, еще раз подтверждают чрезвычайно большую подвижность серебра в твердой фазе.

В заключение остановимся на опытах с проволочным серебром и сульфидом алюминия. Последний использовался в качестве генератора сероводорода. Было проведено два опыта при 300° в ампулах с фильтрами. В нижней части ампулы находилось серебро и дистиллированная вода. В верхнюю часть на сухой фильтр, помещалось несколько кусочков Al_2SO_3 , взятого в 5—10-кратном избытке против стехиометрического количества, потребного для выделения количества сероводорода, необходимого для полного взаимодействия с серебром. Сероводород выделялся при высокой температуре в результате интенсивного взаимодействия водяного пара, свободно проходившего через фильтр, с Al_2S_3 . Последний после опыта оказывался действительно разложенным, а при вскрытии ампулы чувствовался сильный запах H_2S . Судя по запаху, вода также содержала большое его количество. Тем не менее, несмотря на достаточно длительное нагревание, серебро реагировало далеко не полностью и покрывалось лишь тонкой корочкой арсенида. В всей вероятности, реакция прекращалась в результате выделения равновесного количества водорода по уравнению $2Ag + H_2S \rightleftharpoons Ag_2S + H_2$. Следует отметить, что уже при комнатной температуре, после отпайки ампулы, серебро с поверхности быстро чернело. Это свидетельствует о том, что взаимодействие металла с сероводородом вначале было достаточно интенсивным, но через некоторое время прекращалось.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
7 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. О л ь ш а н с к и й, *Вопр. минер. и петрогр.*, 2, 211 (1953). ² E. J e n s e n, *Zs. angew. Miner.*, 3, 1, 1—7 (1940).

Н. Н. СМОЛЯНИНОВА и В. А. МОЛЕВА
**ФЕНАКИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАТЫСТАУ
(ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)**

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 24 XI 1956)

Фенакит обнаружен летом 1955 г. на месторождении Батыстау (Центральный Казахстан) в одном из кварцево-полевошпатовых тел пегматоидного типа, залегающих в мелкозернистых лейкократовых гранитах. Это кварцево-полевошпатовое тело, в отличие от других имеющихся здесь кварцево-полевошпатовых тел, характеризуется присутствием берилла. Из других минералов наблюдаются: мусковит, молибденит, вольфрамит, шеелит.

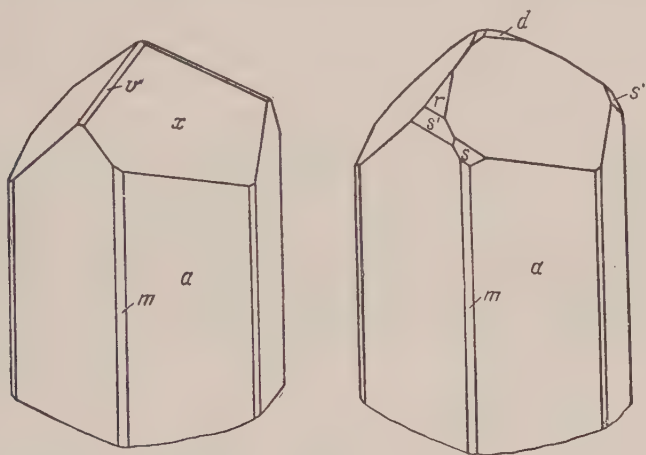


Рис. 1

Фенакит приурочен к пустотам выщелачивания берилла, стенки которых покрыты шеточками кристалликов. На фенаките местами заметны мелкочешуйчатая зеленоватая слюдка, корочки и налеты бурых окислов железа.

Фенакит бесцветный или желтоватый, прозрачный. Удельный вес 2,965 (из четырех определений с помощью весов Вестфали в жидкости Клеричи). Оптически одноосный, положительный; $N_0 = 1,656 \pm 0,002$; $N_e = 1,672 \pm 0,002$. Кристаллы фенакита призматические, длиною до 2 мм и в поперечном сечении до 0,5 мм. Результаты измерения пяти кристаллов на теодолитном гониометре Гольдшмидта приведены в табл. 1.

Габитус кристаллов определяется призмами m ($10\bar{1}0$) и a ($1\bar{1}20$) и ромбом x ($12\bar{3}2$). Другие грани настолько малы, что не меняют общего вида кристаллов (рис. 1).

На чертежах кристаллы изображены в идеальном развитии. Кристаллы бесконечные, но их головки отвечают разным концам, соответственно

Таблица 1

Данные измерений на гониометре

Буквенные обозначения	Индексы	Полярные координаты						Характер сигналов	Характер граней
		вычисленные		измеренные					
		φ	ρ	среднее из данных для 3 кристаллов		колебания			
				φ	ρ	φ	ρ		
m	(1010)	60°00'	90°00'	59°58'	90°00'	58°33'—62°01'	—	Средней яркости и четкости Яркие, четкие	Узкие, слабо изъеденные
a	(1120)	30°00'	90°00'	29°58'	90°00'	27°46'—30°49'	—		
r	(1011)	60°00'	37°24'	60°13'	37°22'	59°26'—60°19'	37°14'—37°32'	Яркие, четкие	Маленькие, слабо изъеденные
d	(0112)	0°00'	20°53'	358°35'	22°59'	357°11'—0°00'	18°49'—27°10'		
p	(1123)	30°00'	23°47'	30°37'	23°20'	30°20'—30°55'	23°40'—23°30'	Печетликие, неяркие	Маленькие, изъеденные
x	(1232)	49°07'	45°17'	49°07'	45°17'	49°02'—49°10'	45°16'—45°18'		
x'	(1322)	—49°07'	45°17'	—49°54'	45°13'	48°26'—24°36'	45°00'—45°27'	Сигналов нет; отсчеты взяты по отблеску граней	Очень узкие, изъеденные
s	(2131)	40°53'	63°39'	39°44'	63°24'	38°49'—42°46'	62°42'—63°39'		
s'	(3121)	—40°53'	63°39'	—38°38'	63°34'	36°25'—41°15'	63°32'—63°40'	Сигналов нет; отсчеты взяты по отблеску граней	Очень узкие, изъеденные
v	(2134)	40°53'	26°47'	40°16'	30°50'	37°01'—43°31'	27°13'—34°18'		
v'	(3124)	—40°53'	26°47'	—37°32'	26°55'	37°01'—38°04'	26°40'—27°10'	Сигналов нет; отсчеты взяты по отблеску граней	Очень узкие, изъеденные

гранями x ($12\bar{3}2$) и x' ($13\bar{2}2$). Истинное развитие граней на изученных кристаллах приведено в табл. 2.

Спектроскопически в фенаките из Батыстау обнаружены примеси: Mg порядка $10^{-3}\%$, Al, Fe и Ca — порядка $10^{-2}\%$.

Химический анализ описанного фенакита произведен В. А. Молевой из завески 0,12 г (табл. 3).

Таблица 2

Развитие граней на изученных кристаллах (число граней)

Символы граней	Индексы	Номера кристаллов				
		1	2	3	4	5
m	($10\bar{1}0$)	6	6	6	6	6
a	($11\bar{2}0$)	6	6	6	6	6
r	(1011)	—	—	1	2	3
d	(0112)	—	1	—	—	3
p	(1123)	—	—	—	—	1
x	($12\bar{3}2$)	—	3	—	—	3
x'	($13\bar{2}2$)	3	—	3	3	—
s	(2131)	—	—	2	3	3
s'	($31\bar{2}1$)	1	—	3	—	1
v	(2134)	3	—	—	—	—
v'	($31\bar{2}4$)	—	1	—	—	—

Таблица 3

Данные химического анализа фенакита из Батыстау

Компоненты	%	Молек. количества
BeO	43,82	1,7514
MgO	0,70	0,0173
CaO	1,00	0,0178
Al ₂ O ₃	следы	—
Fe ₂ O ₃	0,30	0,0018
SiO ₂	54,40	0,9066
H ₂ O ⁻	0,16	0,0177
H ₂ O ⁺	0,16	—
Сумма	100,54	—

Отношение молекулярных количеств BeO : SiO₂ = 2 : 1,03. Наличие Fe₂O₃ обусловлено примесью лимонита. Присутствие CaO и MgO не совсем понятно: возможно, что они входят в состав фенакита.

Межплоскостные расстояния фенакита из Батыстау соответствуют межплоскостным расстояниям фенакита из Минас Жераис, Бразилия (образец из музея МГРИ). Расчет порошкограмм произведен в ИГЕМ Академии наук СССР Н. Н. Слудской (табл. 4).

Таблица 4

Межплоскостные расстояния фенакита

№ пп.	Батыстау		Минас Жераис		№ пп.	Батыстау		Минас Жераис	
	I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$		I	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$
1	5	3,84	2	3,86	16	8	1,651	7	1,651
2	9	3,62	9	3,63	17	8	1,500	6	1,500
3	5	3,40	4	3,43	18	7	1,427	5	1,425
4	10	3,09	10	3,10	19	3	1,392	5	1,393
5	2	2,92	—	—	20	6	1,369	5	1,370
6	6	2,76	5	2,75	21	10	1,265	10	1,264
7	10	2,49	10	2,50	22	8	1,216	7	1,216
8	9	2,34	8	2,35	23	8	1,197	7	1,197
9	3	2,27	—	—	24	7	1,185	7	1,185
10	10	2,17	10	2,17	25	5	1,144	3	1,144
11	9	2,06	9	2,07	26	5	1,131	4	1,131
12	4	1,970	4	1,961	27	4	1,090	3	1,088
13	5	1,902	4	1,900	28	3	1,082	2	1,081
14	6	1,787	7	1,780	29	2	1,074	1	1,074
15	7	1,723	7	1,720					

Нахождение фенакита в пустотках выщелачивания берилла свидетельствует о его более позднем образовании по сравнению с бериллом при процессах гипогенного изменения берилла с выносом алюминия и чаше кремния.

Фенакит, как минерал более поздний по сравнению с бериллом, встречается во многих бериллоносных пегматитах. Так, например, он известен в пегматитах у Обер-Нейзаттель, Богемия, и в Фихтельгебирге, где он встречается в пустотах выщелачивания берилла (², ³); в пегматитах Восточной Забайкалья фенакит встречен на друзовом кварце и микроклине; здесь так же имеются пустотки от выщелачивания берилла (¹); в Аутеро, Колорадо, фенакит обнаружен на берилле (³). Возможно, что фенакит, как более поздний минерал по сравнению с бериллом, встречается и в других месторождениях Центрального Казахстана.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии

Поступило
15 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Корнетова, Тр. Минерал. музея, 7, 157 (1955). ² K. Mieleitner, Zs. Krist., 56, 94 (1921). ³ F. H. Pough, Phenakit, seine Morphologie und Paragenesis, Stuttgart, 1936, 328.

В. Я. БРОДСКИЙ

**НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В МОТОНЕЙРОНАХ СПИННОГО МОЗГА
ПРИ ДЕЙСТВИИ БАРБАМИЛА И УРЕТАНА
(КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЦИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 22 IX 1956)

Настоящая работа посвящена изучению влияния некоторых наркотиков на содержание рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой (ДНК) кислот в двигательных нервных клетках спинного мозга.

Известно, что содержание и распределение РНК в нервной клетке связано с функциональным состоянием нейрона. При усиленной физиологической нагрузке количество РНК в нервной клетке резко снижается, в состоянии покоя — восстанавливается (¹⁻⁴). Однако высокое содержание РНК в нервной клетке обусловлено не только ее участием в специфической функции. В нервных клетках одного функционального типа при относительно равной физиологической нагрузке количество РНК резко различается. Количество РНК в этих клетках находится в прямой пропорциональной зависимости от объема нейрона и от количества в нем белка (⁵). Наличие этой зависимости, а также многочисленные данные об участии РНК в синтезе белка дают все основания полагать, что РНК служит аппаратом непрерывного обновления белков нейрона в различных его функциональных состояниях. Так же хорошо известно, что ДНК относительно менее лабильна и количество ее мало варьирует в ядрах клеток различных тканей организмов одного вида.

В биохимических исследованиях мозга (головной мозг) при наркозе изменения в содержании нуклеиновых кислот не обнаружены (⁶⁻⁷).

В настоящей работе нуклеиновые кислоты изучались при помощи цитохимического метода, позволяющего проводить количественные определения в отдельных клетках, что имеет существенное преимущество перед суммарным биохимическим анализом мозга. Исследовалось действие двух различных по свойствам наркотиков — барбитала (амитала натрия) и уретана — на РНК и ДНК мотонейронов спинного мозга крыс.

Барбитал и уретан вводили внутрибрюшинно в дозах: барбитал — 0,07 мг на 1 г веса тела, уретан — 1 мг на 1 г веса тела. Эти дозы обеспечивают глубокий наркоз, продолжающийся около 1,5 час. Контролем служили ненаркотизированные животные.

Кусочки спинного мозга фиксировали раствором Карнуа или смесями формалин — спирт (1 : 9) и формалин—спирт— уксусная кислота (3 : 1 : 0,3). Все три фиксатора пригодны для ультрафиолетовой микроскопии и сохраняют одинаковые количества нуклеиновых кислот. Части наркотизированных животных фиксатор инъецировали в кровеносную систему (⁸).

Мотонейроны изучались визуально и фотографировались в ультрафиолетовом микроскопе. Монохроматические ультрафиолетовые лучи с длиной волны 265 мμ (максимум поглощения пуринов и пиримидинов) выделялись дифракционной решеткой. Последовательная фотографическая цитофотометрия проводилась по описанной ранее методике (^{9, 10}) на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Ошибка в определении концентрации нуклеиновых

Влияние барбитала и уретана на содержание нуклеиновых кислот в мотонейронах спинного мозга

№ крыс	Вариант опыта	Отдел спинного мозга	Число клеток	Средняя площадь наибольшего сечения клетки	Средняя концентрация РНК в цитоплазме (%)	Среднее количество РНК в цитоплазме (усл. ед.)	Среднее количество ДНК в ядре (усл. ед.)	Средняя концентрация РНК в ядрышках (%)
2	Контроль	Шейный (C ₈ —Th ₁)	43	728 ± 26	2,3 ± 0,09	1342 ± 79	129 ± 10	6,8 ± 0,4
18	Барбитал	То же	35	701 ± 23	1,5 ± 0,11	900 ± 74	—	4,9 ± 0,3
15	Барбитал	" "	19	—	1,8 ± 0,11	—	128 ± 12	—
27	Барбитал	" "	23	—	1,9 ± 0,10	—	—	—
14	Контроль	Грудной (Th ₈ —Th ₉)	32	—	2,3 ± 0,11	—	132 ± 15	—
13	Барбитал	То же	—	—	1,8 ± 0,10	—	—	—
20	Контроль	Поясничные (L ₆ —S ₁)	27	—	—	—	—	—
17	Барбитал	То же	38	1260 ± 48	2,1 ± 0,08	2225 ± 70	110 ± 9,0	5,4 ± 0,3
23	Уретан	" "	42	1200 ± 41	1,4 ± 0,08	1335 ± 65	115 ± 10	4,7 ± 0,3
24	Уретан	" "	22	1275 ± 47	2,6 ± 0,07	—	—	—
25	Уретан	" "	46	—	2,6 ± 0,09	—	—	7,4 ± 0,3
			32	—	2,5 ± 0,09	—	—	9,7 ± 0,3

кислот в отдельной клетке не превышала $\pm 10\%$. Средняя ошибка была значительно ниже, о чем говорят величины ошибок средних арифметических контроля и опыта (в величину ошибки среднего арифметического входит и ошибка за счет фотометрии).

Результаты измерений суммированы в табл. 1 и на кривых рис. 1. Из данных, представленных в табл. 1, можно сделать следующие выводы:

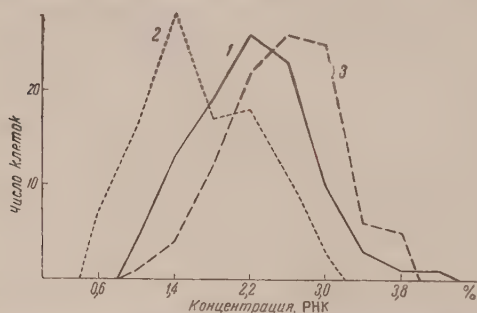


Рис. 1. Вариационные кривые концентрации РНК у контрольных и наркотизированных животных: 1—контроль, 2—барбитал, 3—уретан

в одном направлении; 5) у разных экземпляров животных, получивших один и тот же наркотик, изменения в концентрации РНК близки по величине (это делает возможным подсчет взвешенных средних для контрольных и наркотизированных животных). Средняя концентрация РНК в цитоплазме контрольных животных $2,2 \pm 0,05\%$ (113 клеток); у животных, наркотизированных барбиталом, $1,6 \pm 0,06\%$ (146 клеток); у животных, наркотизированных уретаном, $2,6 \pm 0,06\%$ (100 клеток); 6) изменения концентрации РНК существенно отличаются у животных, наркотизированных разными наркотиками; 7) в ядрышках мотонейронов концентрация РНК изменяется в ту же сторону, что и в цитоплазме, хотя и в меньшей степени.

* Имеется в виду наркотическое состояние животных.

Из кривых на рис. 1 следует, что у контрольных животных концентрация РНК значительно варьирует. Это говорит о неустойчивости состояния мотонейронов «нормального» животного. У наркотизированных крыс вариативность столь же велика, но кривые сдвинуты: в сторону меньших концентраций при действии барбамила или в сторону больших — при уретановом наркозе.

Видимых патологических изменений структур мотонейронов обнаружено не было. Как известно, изменения морфологии нервных клеток под действием наркотиков (если такое воздействие имело место в рассмотренных опытах) наступают через продолжительный срок (^{11, 12}), химические и физико-химические изменения происходят значительно раньше (^{13, 14}).

Рассмотренные результаты приводят к заключению, что изменения концентрации РНК в мотонейронах спинного мозга связаны не с общим наркозом животного, а с действием барбамила и уретана. О механизме этого действия настоящая работа не позволяет судить. На основании литературных данных могут быть сделаны некоторые предположения. По наркотическому действию барбитураты относятся к подкорковым наркотикам. Однако химические анализы мозга при наркозе обнаруживают барбитураты во всех отделах центральной нервной системы, в том числе и в спинном мозге, в приблизительно равных концентрациях (¹⁵⁻¹⁷). Из других работ известно, что барбитураты задерживают синтез нуклеиновых кислот (¹⁸). Не исключено, что барбамил непосредственно влияет на содержание РНК в мотонейронах. Имеются наблюдения токсического действия барбамила на организм на нервные клетки (^{11, 12, 19}). Кроме того, установлено, что барбитуровый наркоз приводит к нарушению газообмена и терморегуляции животных, также к снижению поглощения кислорода тканями (²⁰). Подобные нарушения обмена веществ организма также могут привести к изменениям в содержании РНК в нервных клетках.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
7 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н y d é n, Acta physiol. Scand., 6, suppl. 17 (1943). ² Н. Н y d é n, Symp. Soc. exp. Biol., 1, 152 (1947). ³ L. Bertram, S. Barr, Anat. Rec., 103, 3, 567 (1949). ⁴ T. Caspersson, Cell Growth and Cell Function, 1950. ⁵ В. Я. Бродский, АН, 111, № 6, 1340 (1956). ⁶ А. В. Палладин, в кн. Биохимия нервной системы, Киев, 1954, стр. 7. ⁷ Г. Е. Владимиров, там же, стр. 25. ⁸ А. Л. Шабадаш, Биохимия гликогена в нормальной нервной системе, 1949. ⁹ В. Я. Бродский, АН, 102, № 2, 357 (1955). ¹⁰ В. Я. Бродский, Усп. совр. биол., в. 4 (1956). ¹¹ H. Fraser, M. Shaver, et al., Ann. Intern. Med., 38, 6, 1319 (1953). ¹² В. В. Радмаева, Арх. патол., 3, 104 (1956). ¹³ П. В. Макарова, Арх. анат., гистол. эмбриол., 15, 4, 4 (1936). ¹⁴ М. Н. Мейсель, Бюлл. эксп. биол. и мед., 6, 3, 15 (1938). ¹⁵ В. В. Закусов, Фармакология нервной системы, М., 1953. ¹⁶ M. Vogt, Arch. Exp. Pathol., Pharmacol., 178, 4 — 5, 603 (1935). ¹⁷ A. Heffter, Handb. d. exp. Pharmacol., 1936. ¹⁸ Ж. Браше, Усп. совр. биол., 29, 1, 140 (1950). ¹⁹ K. Molter, Texas Rep. Biol. and Med., 12, 2, 313 (1954). ²⁰ Н. Н. Константинова, в: Механизмы патологических реакций, 1955, стр. 63 и 104.

К. К. СУРИКОВА

ЦИТОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛА СЕМЕННОГО ЭПИТЕЛИЯ У БЕЛОЙ МЫШИ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 10 X 1956)

Несмотря на важное биологическое значение, которое имеет процесс формирования мужских половых клеток, цитохимическому изучению сперматогенеза млекопитающих посвящены всего две работы (¹, ²). Благодаря биологическим особенностям белой мыши, и в частности большой активности не связанной с сезоном, сперматогенез у самцов протекает непрерывно. Исследование затрудняется сложным строением герминативного эпителия. Морфологию стенки семенного канальца тщательно изучали многие авторы, но только примененная Клермоном и Лебломом (³, ⁴) окраска акросомного аппарата трансформирующихся сперматид крысы дала в руки исследователя

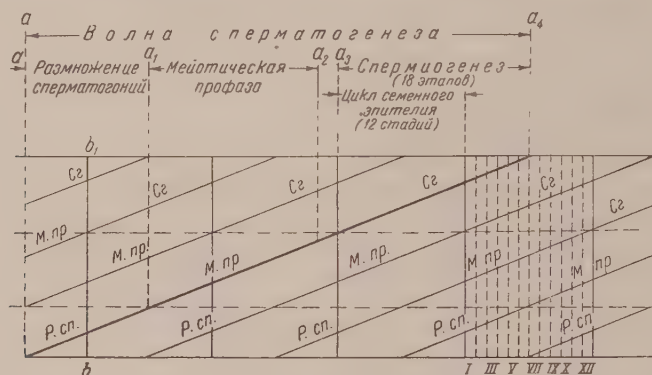


Рис. 1. Схема взаимоотношений разных волн сперматогенеза у белой мыши. b — b_1 — толщина стенки семенного канальца; I — XII — стадии цикла; Сг — спермиогенез, М. пр. — мейотическая профазы, Р. сп. — размножение сперматогоний

телей объективный критерий для установления последовательности изменений эпителия. Развивающиеся семенные клетки продвигаются от периферии семенного канальца к его просвету, а в это время на базальной мембране, через строго определенные промежутки времени, начинают развиваться новые генерации сперматогоний.

Пользуясь методикой Клермона и Леблona, а также другими показателями, мы установили у белой мыши сложные топографические и временные взаимоотношения различных волн сперматогенеза в данном месте канальца. Это находит отражение в схеме, изображенной на рис. 1.

За время развития одной сперматогониальной волны (период размножения сперматогоний, мейотическая профазы, деления созревания и спермиогенез) клеточные комбинации четыре раза проделывают цикл изменений. Цикл семенного эпителия можно определить как последовательность изменений клеточных комбинаций в одном и том же месте канальца за время

появления одной генерации сперматид до появления следующей. Цикл условно подразделяется на 12 стадий, каждая из которых характеризуется определенным сочетанием клеток (рис. 1). На I стадии (рис. 2, а) появляется новая генерация сперматид, старая в это время заканчивает трансформацию. На VI стадии (рис. 2, в) происходит выход готовых сперматозоидов в просвет канальцев, во время XI и XII стадий проходят деления созревания (рис. 2, е).

Для цитохимического изучения семенники взрослых животных фиксировались по Карнуа, Гелли и Ценкеру и смесью Шампи и Орта. Нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК) обнаруживались окраской хромовоквасцовым галлоцианином, метиловым зеленым с пиронином, эозиназуром при соответствующем контроле рибонуклеазой и слабым кислотным гидролизом (для элиминации РНК). ДНК выявлялась также реакцией Фельгена, при этом контрольные срезы обрабатывались горячей 5% трихлоруксусной кислотой для удаления ДНК. Полисахариды окрашивались по методу Хоч-киса. Для обнаружения белков применялась окраска прочным зеленым: для суммарных белков при pH 2,2, для основных (типа гистона) — при pH 8—8,75.

В цикле семенного эпителия наблюдаются закономерные изменения количества и локализации нуклеиновых кислот, белков и полисахаридов. Выяснилось, что ДНК и основные белки локализованы в хроматине, РНК и белки негистонного типа — в ядрышках и цитоплазме.

На рис. 2, сделанном с препаратов, окрашенных метиловым зеленым с пиронином, изображено лишь шесть стадий: I, III, VI, VII, IX, XII. В первой половине цикла (до VI стадии) на базальной мембране сменяются три типа сперматогоний: тип А (рис. 2, а, 1) через промежуточную стадию (рис. 2, а, 2) дает, после деления, сперматогонию типа Б (рис. 2, б, 3). В результате ее митоза на V стадии образуется сперматоцит I (рис. 2, в, 4). Во втором слое предыдущая генерация сперматоцитов I проходит пахитенную стадию (рис. 2, а, 5). Выше располагаются недавно образовавшиеся сперматиды и между ними сперматиды, заканчивающие спермиогенез (рис. 2, а, 10 и 11). Над сперматидами в просвет канальца выдвигается часть плазмы элементов Сертоли*, но так как в ней и в плазме спермиогенных клеток одинаковые количества РНК, клеточные границы не выявляются.

Уже на первой стадии в плазме можно видеть очень мелкие капельки или гранулы рибонуклеопротеидов. До пятой стадии количество их значительно увеличивается и размеры укрупняются (рис. 2, в, 13). Одновременно растет высота плазматического слоя элементов Сертоли; их ядра смещаются к просвету канальца, но дальше слоя сперматоцитов I обычно не заходят (рис. 2, в, 15). На VI стадии верхняя часть плазмы с частью гранул отторгается в просвет канальца. Остальные гранулы располагаются между головками сперматозоидов. В конце этой стадии сперматозоиды выходят в просвет канальца и увлекают за собой еще часть гранул. На следующих стадиях видны картины постепенного растворения гранул РНК. Плазма элементов Сертоли сокращается, ядра их вновь располагаются в периферическом слое, при этом случайно некоторые из гранул увлекаются током протоплазмы к базальной мембране. Можно отчетливо видеть все последовательные этапы их растворения (рис. 2, г, 14). На X стадии гранулы никогда не встречаются. Никакого проникновения их за базальную мембрану и, тем более, «превращения в сперматогонии»⁽⁶⁾ мы не наблюдали. На многих стадиях цикла есть дегенерирующие семенные клетки с пикнотическим ядром и плазмой, сильно обогащенной РНК (рис. 2, д, 16). Мы никогда не видели возникновения из них клеток, так как они постепенно лизируются. В исследованиях некоторых авторов⁽⁵⁻⁷⁾ совершенно не учитывается деятельность элементов Сертоли, поэтому вещества, вырабатываемые последними, они ошибочно

* Следуя терминологии Леблона и Клермона, мы называем элементом Сертоли ядро Сертоли с прилегающим к нему участком плазмы.

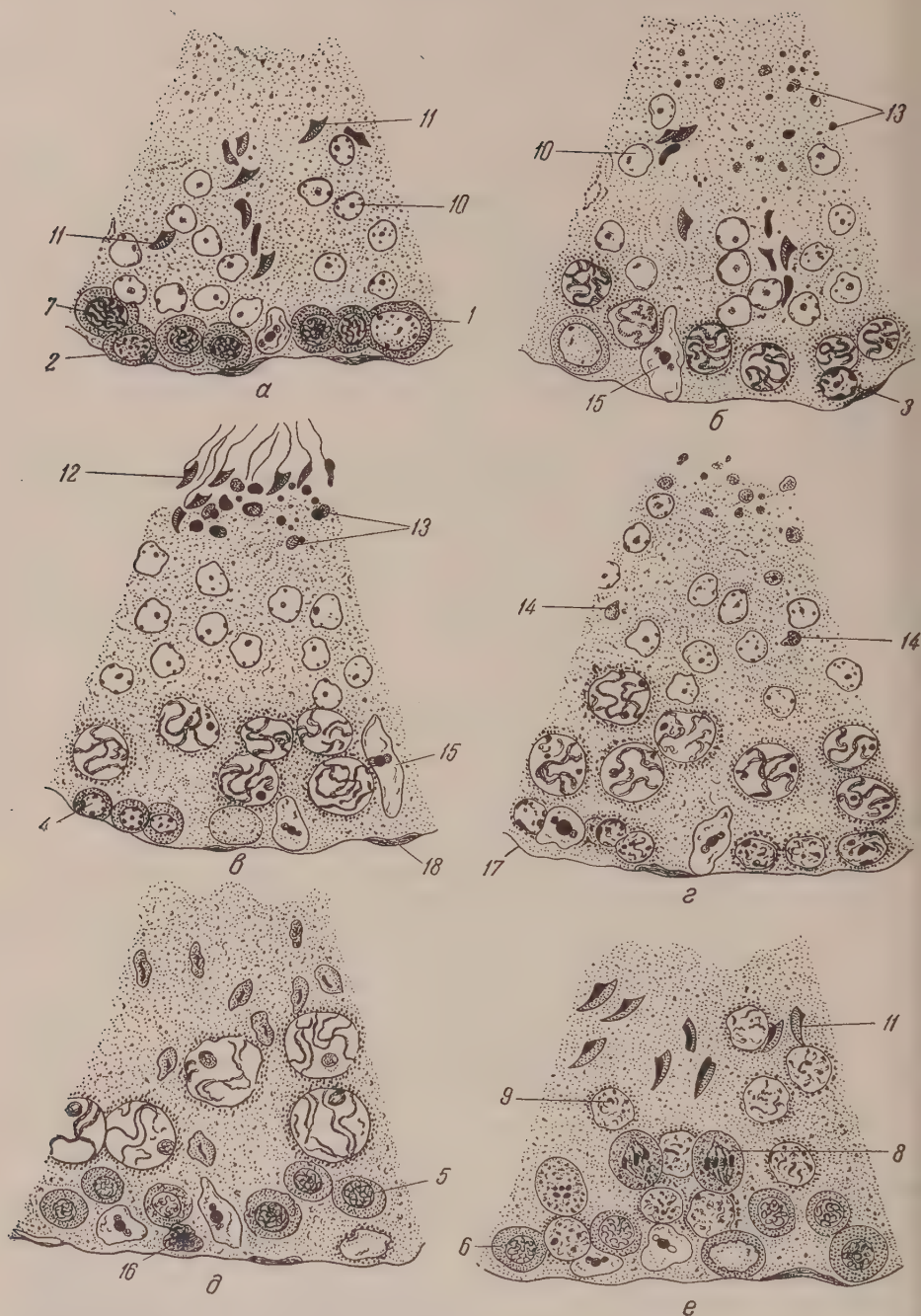


Рис. 2. Цикл изменений семенного эпителия белой мыши. Сегменты поперечных разрезов канальцев семенника: а — первая, б — третья, в — шестая, г — седьмая, д — десятая, е — двенадцатая стадии; 1 — сперматогония типа А, 2 — сперматогония промежуточного типа, 3 — сперматогония типа Б, 4 — сперматотид 1 в покое, 5 — лептонема, 6 — зигонем, 7 — пахинема, 8 — сперматотид 2, 9 — метафаза второго деления созревания, 10 — сперматид, 11 — трансформирующееся ядро сперматиды, 12 — головка сперматозоида, 13 — гранулы РНК, 14 — растворение гранул, 15 — ядро Сертоли, 16 — дегенерирующий сперматотид 1, 17 — базальная мембрана, 18 — ядро клетки соединительной ткани. Фиксация по Карнуа, окраска метиловым зеленым с пиронином. Об. 90, ок. 7×

относят к «неклеточным». В первой половине цикла семенного эпителия около просвета канальца в плазме кроме рибонуклеопротеидов постепенно скапливаются полисахариды, а по работам некоторых авторов (^{8,9}) — также и липиды. Исходя из данных Немилова (¹⁰), можно предположить, что элементы Сертоли вырабатывают вещества, входящие в состав полового гормона.

Изучение препаратов показывает, что цикл нуклеиновых кислот тесно связан с циклом семенного эпителия. Например, на одной и той же стадии не встречаются процессы, сопровождающиеся в разных клетках выработкой больших количеств нуклеиновых кислот. Так, сперматогониальные деления осуществляются на *III*, *V* и *VII* стадиях, а деления созревания — на *XI* и *XII* (см. рис. 1). Ядерные изменения сперматид начинаются после выхода сперматозоидов на *VII* стадии, причем до *IV* стадии следующего цикла заканчивается процесс формирования головок сперматозоидов. На *V* стадии ДНК головки находится в каком-то особом состоянии, так как не растворяется после гидролиза трихлоруксусной кислотой. Именно на этой стадии наблюдается резкое повышение базофилии плазмы Сертоли. В первой половине цикла, когда элементы Сертоли вырабатывают огромные количества рибонуклеопротеидов, полисахаридов и липидов, синтез нуклеопротеидов в мейотической профазе протекает замедленно. По-видимому, между всеми явлениями существует не только временная, но и причинная связь. Этот сложный и интересный вопрос заслуживает специального рассмотрения.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
6 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. J. Daled, Arch. anat. Micr., 40, 3 (1951). ² R. Daoust, Y. Clermont, Am. J. Anat., 96, 225 (1955). ³ C. Leblond, Y. Clermont, Am. J. Anat., 10, 167 (1952). ⁴ C. Leblond, Y. Clermont, Ann. N. Y. Acad. Sci., 55, 548 (1952). ⁵ Б. А. Езданян, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 30, 6, 51 (1953). ⁶ Н. С. Строганова, Изв. АН СССР, сер. биол., 6, 37 (1952). ⁷ М. Г. Чумак, ДАН, 92, № 5, 1049 (1953). ⁸ K. Lynch, W. Scott, Endocrinology, 49, 1, 8 (1951). ⁹ W. Monaghan, J. Hamilton, Anat. Rec., 109, 635 (1951). ¹⁰ А. В. Немилов, Бюлл. эксп. биол. и мед., 20, 4—5, 51 (1945).

А. Ф. НИКИФОРОВ

РЕАКЦИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО НЕЙРОНА НА ПЕРЕРЕЗКУ ЕГО ОТРОСТКОВ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 4 VI 1956)

Анализ имеющейся литературы показывает, что в настоящее время не существует единого мнения о характере и исходе реакции чувствительного нейрона при перерезке различных его отростков.

Авторы (⁴⁻⁶), исследовавшие реакцию нейронов спинномозговых узлов после перерезки соответствующих спинальных нервов, приходят к выводу, что чувствительные нервные клетки на повреждение их дендритов (периферических отростков) отвечают появлением типичной картины ретроградной дегенерации. С регенерацией и реконструированием исходных связей нейронов происходит восстановление их нормальной структуры. При перерезке же нейритов (центральных отростков) чувствительных нервных клеток спинномозговых узлов большинство исследователей (^{3-5, 7}) не могли отметить в этих нейронах какой-либо ясно выраженной реакции.

Работ, посвященных изучению реакции чувствительных нервных клеток чувствительного узла блуждающего нерва (*g. nodosum*) при перерезке отростков этих клеток, очень немного.

Как показывают эти работы, в чувствительных нейронах *g. nodosum* при перерезке их дендритов (периферических отростков) также возникают картины типичной ретроградной дегенерации. Однако, в отличие от нейронов спинномозговых узлов, нейроны чувствительного узла блуждающего нерва в результате развивающихся в них явлений ретроградной дегенерации погибают. По данным тех же авторов (^{1, 8}), перерезка нейритов (центральных отростков) нервных клеток *g. nodosum* не вызывает видимых структурных изменений в этих нейронах.

В настоящей работе мы произвели сравнительный анализ изменений, возникающих в различных нейронах чувствительного узла блуждающего нерва (*g. nodosum*) при перерезке их отростков. Работа проводилась на кошках. В одной серии опытов блуждающий нерв перерезался ниже *g. nodosum*. При этой операции перерезке подвергались периферические отростки (дендриты) чувствительных нервных клеток. В другой серии опытов перерезка нерва производилась выше *g. nodosum*. При этом нарушалась целостность центральных отростков (нейритов) его нейронов.

Парафиновые срезы (фиксация в растворе Ценкера) окрашивались тинктурированным синим по Ниссли и гематоксилин-эозином.

Морфологическая картина, соответствующая нормальному состоянию чувствительных клеток *g. nodosum* (рис. 1), общеизвестна. Это дает нам право перейти непосредственно к описанию изменений, наступающих в чувствительном нейроне при перерезке того или иного его отростка.

При перерезке блуждающего нерва ниже *g. nodosum* (12 животных, т. е. при перерезке дендритов нейронов этого ганглия, реактивные изменения в отдельных нервных клетках были заметны уже через 8—12 час. после операции. Они протекали в дальнейшем в виде явлений типичной ретрогра-

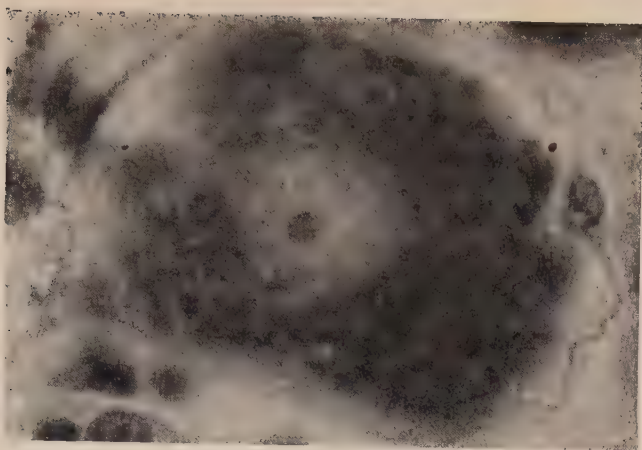


Рис. 1. Чувствительная нервная клетка из *G. podosum*. Норма.
Микрофотография. Об. 100 мм., ок. 10×

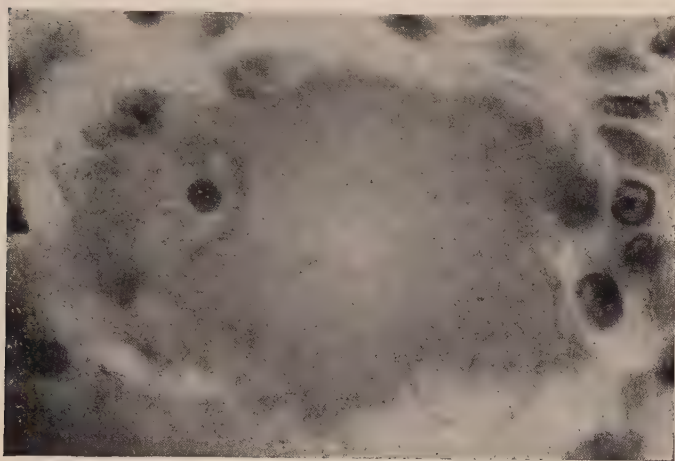


Рис. 2. Явления ретроградной дегенерации в чувствительной нервной клетке *G. podosum* вследствие перерезки ее периферического отростка (дендрита). 10 суток после перерезки блуждающего нерва ниже этого узла. Микрофотография. Об. 100 мм., ок. 10×

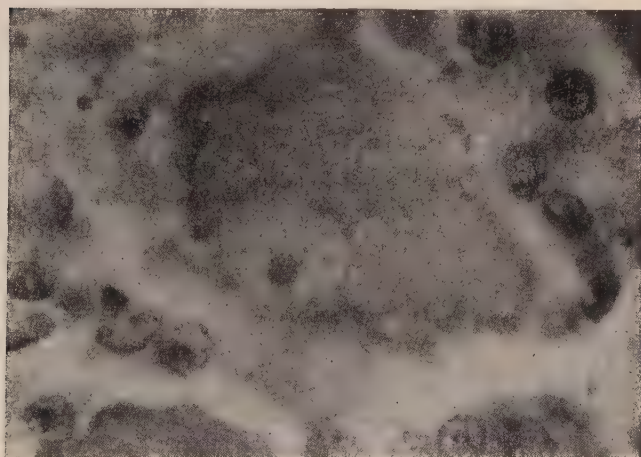


Рис. 3. Явления ретроградной дегенерации в чувствительной нервной клетке *G. podosum* вследствие перерезки ее центрального отростка (нейрита). 9 суток после перерезки блуждающего нерва выше этого узла. Микрофотография.
Об. 100 мм., ок. 10×

ой дегенерации. Следует подчеркнуть, что хроматолиз обычно начинался на участках цитоплазмы, наиболее отдаленных от ядра, т. е. противоположных тем, куда ядро перемещалось вследствие эктопии. В области расположения ядра хроматолиз всегда наступал позднее. Как обычно, ретроградная дегенерация сопровождалась пролиферацией сателлитов.

Максимальные изменения в нейронах наступали на 10 сутки после операции и продолжали сохраняться в течение последующих 30 дней. В этот период клетки характеризовались полным отсутствием тигроидного вещества. Ядра таких нейронов занимали крайнее периферическое положение (рис. 2), иногда выпячиваясь из тела клетки. В этот же период отмечалась и наибольшая реакция со стороны глиальных элементов, размножающихся путем митотического деления. Часто клетки-сателлиты окружали измененные нейроны плотным кольцом и образовывали на их поверхности бухтообразные вдавления. Особенно много сателлитов обнаруживалось вокруг наиболее резко измененных нейронов. В дальнейшем на месте отдельных нейронов можно было наблюдать лишь обрывки цитоплазмы и скопление большого количества сателлитов.

Начиная с 50—60 дня после операции в чувствительных нервных клетках появлялись отчетливые признаки восстановления. В цитоплазме появлялись, сначала вокруг ядра, нежные зерна хроматофильного вещества; само ядро постепенно возвращалось в центральную часть клеточного тела. Хроматофильное вещество некоторых нейронов окрашивалось более интенсивно, чем в нормальных условиях. В дальнейшем происходило полное возвращение нервных клеток к исходному состоянию, хотя увеличенное количество сателлитов вокруг них оставалось.

В другой серии опытов (14 животных), при перерезке нейритов, т. е. центральных отростков, чувствительных нервных клеток (перерезка блуждающего нерва выше *g. nodosum*), реактивные изменения, наступавшие в нейронах, отмечались также через 12 час. после операции. Эти изменения выражались в развитии явлений типичной ретроградной дегенерации, которая достигала своего максимального развития на 7—9 сутки после воздействия (рис. 3). Однако, начиная уже с 15—17 суток после операции в нейронах наблюдались первые признаки восстановления, заключающиеся в появлении вокруг ядра хроматофильных глыбок и в постепенном перемещении самого ядра от периферии к центру нервной клетки. Эти признаки восстановления со временем нарастали, и примерно к 25 суткам после операции большая часть нейронов принимала исходный вид.

Таким образом, данные наших исследований свидетельствуют о том, что чувствительный нейрон реагирует ретроградной дегенерацией на перерезку как периферического, так и центрального отростка.

При перерезке периферического отростка (дендрита) чувствительной нервной клетки явления ретроградной дегенерации оказываются более выраженными, чем при перерезке центрального ее отростка (нейрита). Мы объясняем это тем, что при такой операции нейрон теряет более значительную часть своей протоплазмы, так как у чувствительных клеток дендриты обычно длиннее, чем нейриты (это в полной мере относится и к нейронам *g. nodosum*).

Этим же обстоятельством, т. е. разной длиной отростков чувствительных нейронов мы объясняем и более раннее исчезновение явлений ретроградной дегенерации в случаях перерезки центрального отростка (нейрита). Регенераторный процесс при перерезке нейрита — более короткого отростка — завершается в более короткие сроки. Поэтому возврат нейрона к его исходному состоянию совершается более быстро.

Резюмируя, мы должны отметить, что обязательность реакции чувствительного нейрона при перерезке любого из его отростков должна вытекать из целостности и единства нейрона со всеми его отростками. При повреждении любого отростка неизбежно изменяется нормальное состояние нейрона, вследствие нарушения его интернейронального трофизма⁽²⁾, что, естественно, приводит к реактивным изменениям в самом теле нервной клетки.

Анализ развития и исхода ретроградной дегенерации показывает, что она является активным состоянием нейрона, обеспечивающим восстановление перерезанного отростка.

В ы в о д ы

1. При повреждении периферического или центрального отростка чувствительный нейрон реагирует однотипными явлениями ретроградной дегенерации, являющейся тем состоянием нейрона, которое обеспечивает восстановление перерезанного отростка.

2. Степень выраженности и длительности явлений ретроградной дегенерации зависит от массы ампутированного вещества нейрона.

Второй московский медицинский институт
им. И. В. Сталина

Поступило
7 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Корейша, Я. Л. Раппопорт, Медико-биологический журнал, 6, 1 (1929). ² Л. М. Смирнов, Руководство по неврологии, 2, 1 (1941). ³ R. Barri s J. Comp. Neurol., 59, 325 (1934). ⁴ O. Foerster, O. Gagel, Zs. f. mikr. Anat., 236, 4, 567 (1934). ⁵ J. Hinsey, M. Krupp, W. Lhamon, J. Comp. Neurol., 67, 205 (1937). ⁶ Ken Kure, Muracami, Okinava, Zs. f. Zellforsch. u. mikrosk. Anat., 22, 54 (1935). ⁷ E. Lugaro, Zbl. f. Physiol., 11, 100 (1898). ⁸ J. Sato Folia Anat. Japan., 11, 4, 335 (1933).

МИКРОБИОЛОГИЯ

Г. И. ВОРОБЬЕВА

**К ИЗУЧЕНИЮ РОЛИ БАКТЕРИЙ ИЗ РОДА PSEUDOMONAS
В НЕФТЯНОЙ МИКРОБИОЛОГИИ**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 11 X 1956)

Нефть и различные углеводороды, входящие в ее состав, подвергаются воздействию многих микроорганизмов, среди которых по своей активности особого внимания заслуживают некоторые представители из рода *Pseudomonas* (2-6).

Мы ставили своей задачей выяснить распространение микроорганизмов рода *Pseudomonas* в нефтеносных пластовых водах и установить отношение к нефти, к различным ее фракциям и отдельным углеводородам.

Исследовались образцы нефти и пластовой воды с глубины свыше 1000 м; образцы отбирались из нефтяных скважин с соблюдением условий асептики. Для культивирования микроорганизмов использовались плотные и жидкие среды Баркера и Таусона с добавлением нефти или нефтепродуктов в качестве единственного источника углерода. Выделение микроорганизмов проводилось в условиях затрудненного доступа воздуха. Таким путем почти всех образцов пластовой воды и нефти были выделены флуоресцирующие бактерии из рода *Pseudomonas*, которые оказались факультативными анаэробами. По своим морфологическим и физиологическим свойствам выделенные микроорганизмы сходны со следующими видами: *Pseudomonas dacunhae*, *Ps. putida*, *Ps. arvilla*, *Ps. fluorescens*, *Ps. aeruginosa*. Как показали морфологические и физиологические исследования, один из выделенных микроорганизмов не мог быть отождествлен ни с одним из описанных видов (*Pseudomonas* sp.). Распространение этих микроорганизмов в пластовых водах исследованных месторождений Куйбышевской области приводится в табл. 1.

Таблица 1

Распространение микроорганизмов из рода *Pseudomonas* в нефтяных месторождениях Куйбышевской области

Месторождение	№№ скважин	Выделенные культуры	Месторождение	№№ скважин	Выделенные культуры
Саратовское	3	<i>Ps. sp.</i>	Жигулевское	4	<i>Ps. sp.</i>
	2	<i>Ps. aeruginosa</i>		13	<i>Ps. sp.</i>
	7	<i>Ps. dakunhae</i>		6	<i>Ps. aeruginosa</i>
	8	<i>Ps. sp.</i>		7	<i>Ps. putida</i>
	2	<i>Ps. fluorescens</i>		15	<i>Ps. sp.</i>
Саратовское	11	<i>Ps. dacunhae</i>	Зольный овраг	14	<i>Ps. dacunhae</i>
	4	<i>Ps. putida</i>		10	<i>Ps. fluorescens</i>
	17	<i>Ps. putida</i>		3	<i>Ps. fluorescens</i>
Саратовское	42	<i>Ps. dacunhae</i>		50	<i>Ps. sp.</i>
Кушкино	4	<i>Ps. arvilla</i>		79	<i>Ps. sp.</i>
Суханово	1	<i>Ps. sp.</i>		115	<i>Ps. fluorescens</i>
Зольный овраг	3	<i>Ps. putida</i>		82	<i>Ps. sp.</i>
	3	<i>Ps. fluorescens</i>		21	<i>Ps. sp.</i>
Саратовское	1	<i>Ps. putida</i>			

Одной из основных задач исследования являлось выяснение способности найденных видов *Pseudomonas* развиваться при высоких концентрациях NaCl, так как пластовые воды исследуемых месторождений отличаются высокой минерализацией. Изучение отношения выделенных микроорганизмов к различному содержанию в среде NaCl показало, что они наиболее энергично развиваются при концентрации в пределах 1—8%, но могут существовать при значительно более высоких концентрациях (10, 15%), а также в сильно минерализованной пластовой воде Серноводского месторождения.

Воздействие микроорганизмов на нефть в аэробных условиях определялось по количеству остаточной нефти. Использовалась очень вязкая серноводская нефть, с небольшим содержанием легкокипящих фракций, поэтому потери во время опыта и определения остаточной нефти были незначительными. Опыты проводились в конических колбах на жидкой среде Баркера. В каждую колбу вносилась определенная навеска нефти. В конце опыта культуральная жидкость отделялась от нефти и бактериальных тел путем фильтрования через мембранный фильтр. Нефть, оставшаяся на фильтре, обрабатывалась растворителем и количественно переводилась в другую колбочку, из которой затем отгонялся растворитель.

Таблица 2

Потребление нефти различными микроорганизмами из рода *Pseudomonas* в аэробных условиях

Культуры	Продолжительность опыта, дни	Количество нефти в опыте, г	Остаток нефти, г	Разложившаяся нефть, %	В том числе микроорганизмами, %
Ps. sp.	20	1,6916	0,5254	69	67,5
Ps. sp.	20	0,8287	0,6015	27	25,5
Ps. putida	21	1,8124	0,8662	52	50,5
Ps. putida	21	0,9719	0,5932	39	37,4
Ps. aeruginosa	21	1,8124	1,0655	41,2	39,7
Ps. sp.	22	0,9719	0,8237	15	13,5
Контроль	22	1,6879	1,6810	0,4	—
Контроль	22	2,9609	2,9290	1,1	—

Результаты опытов с наиболее активными культурами представлены в табл. 2. Для выяснения отношения исследованных микроорганизмов к различным углеводородам устанавливалась интенсивность дыхания в присутствии различных углеводородов в аппарате Варбурга. Опыт проводился с двумя культурами (*Ps. putida* и *Ps. sp.*), предварительно выращенными на минеральной среде в присутствии углеводов.

Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Интенсивность поглощения кислорода при дыхании культуры *Ps. putida* и *Ps. sp.* ($\mu\text{л/час} \cdot 10^{11}$ на одну клетку)

Культуры	На глюкозе ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	На гептане (C_7H_{16})	На декане ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)	На гексадекане ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$)	На циклогексане (C_6H_{12})	На фракциях серноводской нефти	
						с т. кип. 80°	с т. кип. 120°
Ps. putida	2,8	12,022	22,2	8,6	3,7	—	6,01
Ps. sp.	0	78,3	92,7	62	12,1	44,6	74,7

Результаты опытов показали, что поглощение кислорода в присутствии углеводов с прямой цепью было больше, чем в присутствии глюкозы и циклических углеводов (циклогексана). Для выяснения отношения выделенных микроорганизмов к нефти в анаэробных условиях пользовались минеральной средой Баркера с нитратами, так как исследованные микроорганизмы обладали способностью восстанавливать нитраты в нитриты. Опыт ставился в колбочках с пробирными пробками с добавлением нефти в качестве источника углерода. Процесс разложения нефти в анаэробных условиях происходит гораздо медленнее, чем в аэробных, поэтому интенсивность его определялась по числу клеток и количеству нитритов, образующихся в результате того процесса. Количество клеток считывалось в камере Тома, а определение нитритов проводилось в электрофотокolorиметре. Опыт длился две недели. Результаты опытов приведены в табл. 4. Как видно из данных табл. 4, исследованные микроорганизмы из рода *Pseudomonas* развиваются, хотя и медленно, на среде с нитратами и с нефтью, при этом происходит восстановление нитратов в нитриты.

Изложенное выше позволяет нам полагать, что микроорганизмы из рода *Pseudomonas* входят в состав биоценоза микроорганизмов нефтяных месторождений.

• Таблица 4

Образование нитритов через 15 суток при развитии некоторых микроорганизмов из рода *Pseudomonas* в анаэробных условиях на среде с нефтью

Культуры	Число клеток, внесенных в опыте $\cdot 10^{-8}$	Количество NO_2 , мг/л	Число клеток в конце опыта $\cdot 10^{-8}$
<i>Ps. sp.</i>	13,4	2,4	7,2
<i>Ps. putida</i>	12,3	2,04	9,5
<i>Ps. sp.</i>	18	1,35	9,4
<i>Ps. fluorescens</i>	9,3	0,9	0,56
<i>Ps. dacunhae</i>	6,8	1,05	1,03
Контроль (без культуры)	—	0	—

Поступило
4 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Л. Работнова, М. Л. Улугбекова, Л. В. Магнитская, Микробиология, **19**, 402 (1950). ² E. Beerstecher, Petroleum Microbiology, 1954. Р. Н. Н. Gray, Н. G. Thornton, Centr. Bact. Parasitenk., Abt. **II** 73, 74 (1928). В. Ymelik, C. R., **226**, 2082 (1948). ⁵ M. Lee, A. C. Chandler, J. Bacteriol., **41**, 73 (1941). ⁶ L. D. Bushnell, H. F. Haas, J. Bacteriol., **41**, 653 (1941). ⁷ M. Dotalak, Českosl. Biol., **2**, № 6, 341 (1953). ⁸ A. I. Kluyster, W. Verhoeven, Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. and Serol., **20**, № 3, 241 (1954). ⁹ Liu Pin-chui, J. Bact., **66**, № 3, 375 (1953).

И. В. МАКСИМОВА

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА РАЗЛИЧНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА НА РАЗВИТИЕ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБМЕНА ВЕЩЕСТВ ПУРПУРНЫХ БАКТЕРИЙ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 4 X 1956)

Литературные данные, касающиеся вопроса о развитии пурпурных бактерий в разных участках спектра, необычайно разноречивы. Согласно Шнайдеру (⁷), развитие пурпурных бактерий происходит в красной области спектра и в свете, пропускаемом хлорофиллом зеленых растений. В то же время в коротковолновой части спектра (400—510 мμ) развития почти не наблюдалось. В лаборатории Вассинка (⁴, ¹⁰) было найдено, что развитие *Chromatium* имеет место главным образом в областях спектра, соответствующих полосам поглощения бактериохлорофилла (инфракрасная, красная и желтая 590 мμ), а не каротиноидных пигментов. Эти результаты согласуются с точными манометрическими исследованиями Френча (³), который настаивает на том, что из всего пигментного комплекса пурпурных бактерий лишь один бактериохлорофилл является фотосинтетически активным пигментом. Однако работы по спектру действия фототаксиса (², ⁵, ⁶, ⁸) доказывают участие если не всех, то хотя бы некоторых каротиноидных пигментов в фотосинтезе. У Клейтона (²) есть упоминание, что *Rhodospirillum rubrum* развивается в зеленом свете; Блинксу (⁹) удалось вырастить *Rsp. rubrum* в свете, поглощаемом основным каротиноидом этой бактерии — спириллоксантином. Однако подобные опыты, демонстрируя возможность использования света, поглощаемого каротиноидами, в фотосинтезе пурпурных бактерий, еще не доказывают фотосинтетической активности этих пигментов. В вышеупомянутых работах (², ⁹) ничего не сказано об энергии зеленого света. В то же время при очень высоких интенсивностях зеленого света возможно развитие бактерий за счет энергии света, поглощаемой бактериохлорофиллом, имеющим, хотя и небольшое, поглощение в этой области спектра.

Выявить качественную и количественную роль различных пигментов в фотосинтезе и определить соотношение между длиной волны и фотосинтетической активностью для каждого пигмента можно только при строгом контроле энергии падающего монохроматического света.

Таким образом, на основании имеющихся литературных данных остается неясным, используется ли свет, абсорбируемый каротиноидами пурпурных бактерий, в фотосинтезе. Совершенно нет данных о том, оказывает ли качество света какое-нибудь действие на характер биохимических превращений, осуществляемых пурпурными бактериями. Ничего не известно о влиянии спектрального состава света на пигментообразование. Выяснению этих вопросов и посвящена данная работа.

Спектр поглощения суспензий неповрежденных клеток *Rhodopseudomonas palustris* (рис. 1) имеет два характерных максимума в близкой инфракрасной области (800 и 860 мμ). Хорошо и всегда четко выражен максимум поглощения бактериохлорофилла в желтой части спектра (590 мμ). От 580 и до 450 мμ наблюдается сплошное поглощение, которое обусловлено абсорбцией света каротиноидными пигментами. Сильное поглощение в этой области говорит о том, что *Rh. palustris* содержит богатый набор каротиноидов, находящихся в клетках в большом количестве. В более коротковолновой области спектра измерения не производились вследствие очень сильного рассеяния света, не позволявшего получать четких результатов. Нам не

алось снять рассеяния света применением в качестве суспензионной среды глицерина или растворов сахарозы. Некоторое уменьшение рассеяния было достигнуто в результате использования фильтровальной бумаги, пропитанной парафиновым маслом, как это рекомендуется Кальном (1).

Выделение различных участков в видимой области спектра проводилось с помощью каталога цветного стекла. Имевшиеся в нашем распоряжении интерференционные светофильтры позволили получить несколько узких областей в инфракрасной части спектра. Дублированный состав светофильтров и ограниченное число излучений в люминесценции не позволяли выращивать изучаемый организм во всех выделенных областях одновременно.

Для того чтобы иметь возможность сопоставлять полученные результаты и судить о сравнительной эффективности разных частей спектра, в качестве контроля была выбрана область 700—1100 мμ, которая включалась в каждый опыт. В качестве источников освещения использовались обычные лампы накаливания на 127 в. Интенсивность света измерялась термостолбиком. При этом во всех областях спектра интенсивность света была значительно выше насыщения и соответствовала тем участкам световых кривых, где фотосинтез *Rh. palustris* прямо пропорционален интенсивности света.

Выращивание *Rh. palustris* производилось в оптических плоско-параллельных кюветах, закрывавшихся крышками на оптических шлифах. Свет падал на кюветы сверху. Все опыты были поставлены на среде ван-Дельзанда с 0,2% ацетата натрия и 0,01% сульфида натрия. Учет урожая производился нефелометрически.

Как показывают результаты, представленные на рис. 2, урожай клеток в каротиноидной области поглощения лишь немногим отстает от такового в инфракрасной области спектра. Урожай клеток в каротиноидной области поглощения превышает величину урожая в области 580—600 мμ, соответствующей малому максимуму поглощения бактериохлорофилла. Все это позволяет предположить, что свет, поглощаемый каротиноидными пигментами, является фотосинтетически активным, и пурпурные бактерии могут развиваться только при освещении светом, поглощаемым каротиноидами. Поскольку имевшиеся у нас светофильтры пропускали довольно широкие части спектра, было трудно выяснить, какие длины волн каротиноидной области поглощения являются наиболее эффективными для развития *Rh. palustris*. Полученные результаты, характеризующие сравнительную величину урожая клеток исследуемого организма в различных областях поглощения каротиноидов показывают лишь, что наилучшее развитие наблюдается приблизительно в области 450—550 мμ.

Что касается инфракрасной части спектра, то урожай клеток *Rh. palustris* заметно возрастает при использовании света, длина волны которого лежит между 770 и 870 мμ. При освещении исследуемой бактерии светом длиной волны выше 900 мμ развития вообще не наблюдается.

Как известно, агрегированная и дезагрегированная формы бактериохлорофилла обладают различными максимумами поглощения. Нам казалось интересным определить скорость развития *Rh. palustris* при освещении ее светом, поглощаемым дезагрегированной и агрегированной формами бактериохлорофилла. Это могло позволить подойти к выяснению вопроса о том, какой формой бактериохлорофилла поглощается свет, являющийся наи-

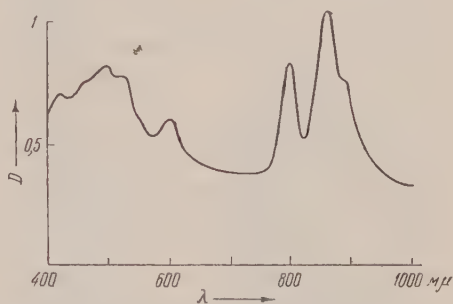


Рис. 1. Спектр поглощения суспензии клеток *Rhodospseudomonas palustris*

более активным в фотосинтезе пурпурных бактерий. Имевшиеся в нашем распоряжении интерференционные светофильтры дали возможность выделить три узких области в близкой инфракрасной части спектра. Одна из них с максимумом пропускания 800 мμ соответствовала первому максимуму поглощений агрегированной формы бактериохлорофилла в инфракрасной области, вторая пропускающая свет длиной волны 760—790 мμ характеризует максимум поглощения дезагрегированной формы бактериохлорофилла. Наконец, область 740—760 мμ лежит в минимуме поглощения бактериохлорофилла.

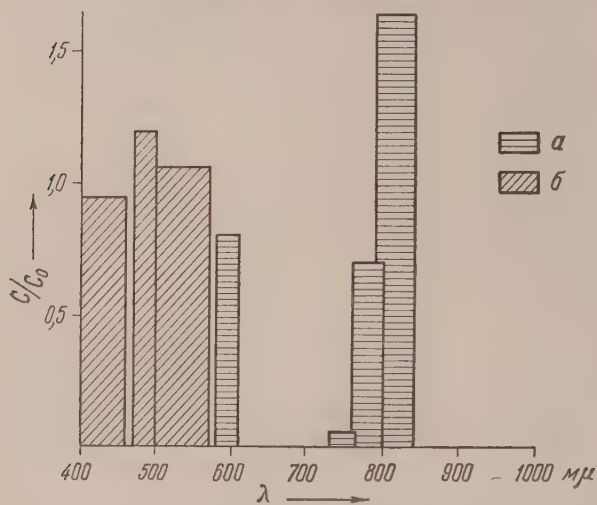


Рис. 2. Развитие *Rhodospseudomonas palustris*, в разных участках спектра при выравнивании светового потока по квантам. C — урожай клеток при данной λ , C_0 — урожай клеток при λ 700—1100 мμ (контроль); a — урожай клеток в области поглощения бактериохлорофилла, b — урожай клеток в области поглощения каротиноидов

сдвинут в сторону длин волн, лежащих выше 790 мμ и приходится на область поглощения агрегированной формы бактериохлорофилла.

Наряду с изучением развития *Rh. palustris* в разных участках спектра мы пытались определить, не влияет ли свет различного спектрального состава на некоторые особенности обмена веществ исследуемого организма.

Нам не удалось отметить изменения размеров клеток или отношения $\Delta CO_2 / \Delta CH_3COOH$ под действием света разной длины волны.

Однако было отмечено, что культура *Rh. palustris*, выращенная в коротковолновой области спектра, всегда имеет яркую пурпурную окраску с некоторым синеватым оттенком, в то время как при развитии в инфракрасном свете культура имеет белесо-розовый цвет. Спектроскопическое исследование показало, что под действием коротковолнового света исследуемая бактерия образует значительно больше пигментов, чем при развитии в инфракрасной области спектра. При этом наблюдается одновременное увеличение содержания как каротиноидов, так и бактериохлорофилла. Это свидетельствует о том, что спектральный состав света оказывает определенное влияние на некоторые синтетические процессы, осуществляемые пурпурными бактериями.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Calvin, J. A. Bassham, L. L. Benson, Feder. Proc., 9, 2 (1953). ² R. Clayton, Arch. f. Microbiol., 19, № 2, 107, 125, 141 (1953). ³ C. French, J. Gen. Physiol., 21, 71 (1937). ⁴ E. Katz, E. C. Wassink, Enzymologia, 7, 2—4, 97 (1939). ⁵ A. Manten, Antonie van Leeuwenhoeck J. Microbiol. and Serology, 14, № 2, 65 (1948). ⁶ J. M. Milatz, A. Manten, Biochem. et Biophys. Acta, 7, № 17 (1953). ⁷ E. Schneider, Beitr. z. Biol. d. Pflanze, 18, 81 (1930). ⁸ J. B. Timas, Biochim. et Biophys. Acta, 5, № 2, 186 (1950). ⁹ C. B. van Niel, Ann. R. Microbiol., 8, 105 (1954). ¹⁰ E. C. Wassink, E. Katz, R. Dorrestein, Enzymologia, 7, 2—4, 113 (1939).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Докладчик АН УССР П. А. ВЛАСЮК, Г. В. ПОРУЦКИЙ и С. В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО

**НЕКОРНЕВАЯ ПОДКОРМКА ТИАМИНОМ И РОСТ РАСТЕНИЙ
В ПЕРИОД ЦВЕТЕНИЯ**

В период наступления цветения рост стебля в высоту у многих хлебных культур полностью прекращается (⁴, ⁷). Некоторые исследователи (¹¹) наблюдали остановку роста и в период подготовки к цветению. Н. Г. Холодный связывал это с наступлением «ауксинового голода», вызванного использованием комплекса физиологически-активных веществ на подготовительном этапе к цветению процессы и с секрецией атмовитаминов, необходимых для регуляторной системы растений. Особенно большую потребность в комплексе физиологически-активных веществ испытывает готовая к оплодотворению завязь (⁸). Некорневое питание в период подготовки к цветению физиологически-активными веществами и микроэлементами повышает продуктивность цветения и одновременно влияет на рост стебля в высоту. По другим данным, остановка роста стебля в высоту является необходимым этапом в процессе старения организма и не зависит от условий питания завязи (^{1,7}). Большую потребность испытывает готовая к оплодотворению завязь в тиамине (¹¹), с чем связана возможность использования тиамина в некорневых подкормках (¹²).

Влияние радиоактивного тиамина на жизнедеятельность растений с физиологической стороны изучено недостаточно. Отмечая разнообразие проявлений деятельности фитогормонов, Н. Г. Холодный (¹³) отмечал специфическую «основную» реакцию растительного организма, связанную с влиянием радиоактивных веществ, морфологические последствия которой зависят от рода и возраста тканей, от наличия других пластических и активных веществ и от иных внешних и внутренних условий.

В наших исследованиях отмечены факты специфического влияния радиоактивного тиамина на коррелятивное взаимодействие органов в период цветения и на интенсивность роста стебля в высоту. Исследования были проведены на экспериментальной базе Института физиологии растений и агрохимии АН УССР и в зерносовхозе «Шахтер», Сталинской области. В период цветения растения получали некорневую подкормку тиаминном (0,005%) и радиоактивным тиаминном (2,5 мк на одно растение).

Период цветения у кукурузы разделяется на цветение метелок и початков, которое происходит не одновременно. В некоторые годы (особенно в северных районах Полесья УССР) разрыв между цветением мужских и женских соцветий доходит до 2 недель, что значительно уменьшает продуктивность цветения. В связи с особенностями цветения мужских и женских соцветий опрыскивание тиаминном и радиоактивным тиаминном проводилось 9 и 19 июля.

Размеры учетных опытных делянок составляли в полевых опытах 50 м², опыты проводились в четырехкратной повторности; производственные испытания проводились на площади 3—10 га.

Изменение прироста стебля кукурузы в высоту под влиянием некорневого питания тиаминном в период цветения и в подготовительный к цветению период, которому соответствовал первый срок подкормки растений (9 VII), представлено в табл. 1. Подготовительный к цветению период мы определяем окончанием световой стадии до начала цветения (³), хотя другие авторы относят начало периода к более ранним срокам (¹¹). В табл. 1 приведены

Прирост стебля кукурузы в высоту и изменение активности летучих органических соединений за период цветения и подготовительный к цветению период

Варианты	Подготовит. к цветению период в дн.	Прирост в см за подготовит. период		Активн. летуч. орг. соед. (в град. геотроп. изгиба)		Период цветения, в дн.	Прирост в см за период цветения		Активн. летуч. орг. соед. (в град. геотроп. изгиба)	
		I пол.	II пол.	I пол.	II пол.		I пол.	II пол.	I пол.	II пол.
Вода	14	23	21	18	16	8	8	2	28	25
Тиамин стабильный	10	19	18	19	20	7	7	4	27	31
" радиоакт.	9	17	20	22	28	6	9	6	34	38

также данные об активности летучих органических выделений, которые определялись по Н. Г. Холодному в градусах геотропического изгиба.

По мере приближения периода цветения интенсивность роста стебля в высоту заметно ослабевает. Для контрольного варианта (вода) средний суточный прирост по периодам, указанным в таблице, составлял последовательно: 3,2; 3; 2; 0,5 см. Под влиянием некорневого питания радиоактивным тиаминном суточный прирост стебля в высоту соответственно составлял: 3,8; 4,4; 3,0; 2,0 см. При этом сильно возрастала активность летучих органических выделений. Это изменение прироста стебля в высоту связано с изменением динамики роста репродуктивных органов в подготовительный к цветению период (табл. 2).

Таблица 2

Прирост репродуктивных органов кукурузы и изменение активности летучих органических соединений за подготовительный к цветению период

Варианты	Мужское соцветие					Женское соцветие				
	Прирост в мм			Активн. летуч. орг. соед. (в град. геотроп. изгиба)		Прирост в мм			Активн. летуч. орг. соед. (в град. геотроп. изгиба)	
	весь период	I пол.	II пол.	I пол.	II пол.	весь период	I пол.	II пол.	I пол.	II пол.
Вода	26	8	18	27	30	14	2	12	21	3
Тиамин стабильный	24	4	20	30	35	18	3	15	28	3
" радиоакт.	30	16	14	34	40	10	5	5	37	4

Для контрольного варианта средний суточный прирост мужского соцветия составлял 1,15 мм за I половину и 2,6 мм за II половину периода; прирост женского соцветия был, соответственно, 0,28 и 1,7 мм. Под влиянием радиоактивного тиамина характер кривой роста репродуктивных органов изменился: интенсивность роста мужского соцветия составляла в среднем 3,6 мм в сутки за I половину и 3,1 мм за II половину, а прирост женского соцветия в этом варианте оказался меньше, чем в других вариантах (в среднем 1,1 мм в сутки).

Увеличение активности летучих органических выделений репродуктивных органов в период цветения и в подготовительный к цветению период свидетельствует об активном участии летучих экскретов в физиологических процессах, связанных с цветением и коррелятивным взаимодействием органов.

Росту стебля в высоту у растений опытных вариантов соответствовали

более заметные различия физиологического градиента полярной и ярусной разнокачественности тиамина, который определялся в отрезках междоузлий стебля кукурузы 14 VII, т. е. через 5 дней после проведения первой подкормки (рис. 1).

В вариантах с радиоактивным тиамин обнаружился обратный физиологический градиент полярной разнокачественности, который наблюдался другими исследователями (¹, ¹⁰), по мнению которых радиоактивные излучения вызывают в живых организмах состояние, близкое к анабиозу, — в связи с изменением биогенного тока гормонов (²).

В вариантах с применением некорневого питания растений радиоактивным тиамин в репродуктивных органах кукурузы были обнаружены значительные концентрации редких ультрамикрорезов (до 0,01% к весу золь): тантала, тория, циркония, германия, молибдена, что и могло вызвать изменение физиологического градиента полярности. Воздействие радиоактивных излучений создает другие условия для использования растением элементов среды (⁵, ⁶), в том числе и для более активного использования ультрамикрорезов, изменение подвижности которых в растениях и в биосфере может быть связано со спецификой обмена веществ в генеративных органах. Состояния анабиоза в связи с блокированием тканевых ферментов (ангидразы) и ауксинов в наших опытах не наблюдалось.

Отсутствие «простоев» роста в период цветения в вариантах с некорневой подкормкой растворами тиамин радиоактивного тиамин благоприятно сказалось на урожайности кукурузы (табл. 3).

Прибавка урожая зерна кукурузы под влиянием подкормки тиамин составило 4,5 ц/га при контроле 41,9 ц/га на площади 1 га.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что некорневые подкормки в период цветения следует проводить в более ранние сроки — для удовлетворения потребности завязей в физиологически-активных веществах.

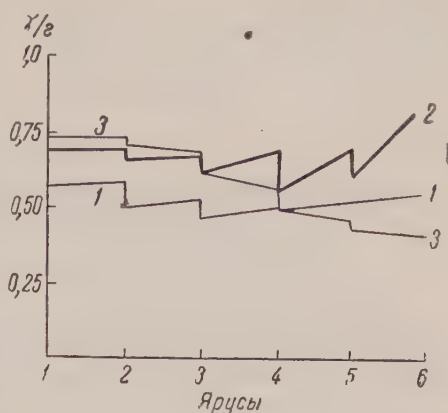


Рис. 1. Физиологический градиент полярной разнокачественности тиамин в отрезках стебля кукурузы: 1 — вода, 2 — тиамин стабильный, 3 — тиамин радиоактивный

Таблица 3

Влияние некорневого питания тиамин на урожайность зерна кукурузы

Варианты	Урожай зерна в ц/га
Вода	59,0 ± 1,67
Тиамин стабильный	62,0 ± 2,03
„ радиоакт.	63,0 ± 1,78

Влияние некорневого питания тиамин на урожайность зерна кукурузы (табл. 3).

Прибавка урожая зерна кукурузы под влиянием подкормки тиамин составило 4,5 ц/га при контроле 41,9 ц/га на площади 1 га.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что некорневые подкормки в период цветения следует проводить в более ранние сроки — для удовлетворения потребности завязей в физиологически-активных веществах.

Поступило
4 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. I. Audus, Plant growth Substances, London, 1953.
2. В. И. Вернадский, Избр. соч., 1, М., 1954.
3. П. А. Власюк, Г. В. Поручик, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1956).
4. Н. Н. Кулешов, Г. Ланцевич, Тр. Инст. генет. и селекц. АН СССР, 1 (1951).
5. Т. Д. Лысенко, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1956).
6. И. В. Мичурин, Избр. соч., 1948.
7. Н. Л. Sande-Bakhuyzen, Studies in Wheat Grown under Constant Conditions, Stanford Univ., Col., 1937.
8. А. С. Серейский, Журн. Инст. бот. АН УССР, № 21—22 (1939).
9. J. L. Spencer, Am. J. Bot., 42, 10 (1955).
10. L. Sacks, Isotopic Traces in Biochemistry and Physiology, N. Y., 1953.
11. Н. Г. Холодный, Фитогормоны, Киев, 1939.
12. К. Е. Овчаров, Витамины в жизни растений, Изд. АН СССР, 1955.
13. Н. Г. Холодный, Мысли натуралиста о природе и человеке, Изд. АН УССР, 1947.

М. В. УЛУБЕКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КИСЛОРОДА КЛЕТОК ВОДОРΟΣЛЕЙ ПРИ ФОТОСИНТЕЗЕ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 5 VII 1956)

Открытие изотопов кислорода дало новые возможности для изучения путей кислорода во всех важнейших физиологических процессах, происходящих в растительной клетке, например в фотосинтезе, в дыхании и т. д. (1, 2).

Изотопным методом А. П. Виноградов и Р. В. Тейс (1) показали, что выделяющийся при фотосинтезе растений кислород возникает из воды, а не из углекислоты, как это считали раньше. Эти данные были подтверждены и на зеленых водорослях (3). Вопрос о промежуточных соединениях кислорода при фотосинтезе не раз поднимался в литературе, но еще далек от своего решения. Существуют только предположения об образовании перекисей, и сделаны первые попытки доказать их присутствие изотопным методом (4, 5).

Выяснение этого вопроса мы начали с изучения изотопного состава кислорода целой растительной клетки зеленых водорослей при фотосинтезе, при дыхании в темноте и при фоторедукции, т. е. при анаэробном восстановлении углекислоты при помощи световой энергии, которое могут осуществлять (кроме фотосинтезирующих бактерий) изолированные хлоропласты растений и некоторые представители водорослей в особых условиях (6, 7); при фоторедукции кислород не выделяется.

Благодаря этой особенности представляло интерес проследить накопление кислорода гидроксильных радикалов воды при фоторедукции, подходящее к ее рассмотрению так же, как в свое время к механизму фотосинтеза с применением C^{14} (7, 8) (на тех же водорослях).

Наши опыты проводились в манометрических сосудах при температуре 22°. Клетки водорослей *Scenedesmus obliquus* помещались в среды, которые готовились на воде с меченым кислородом O^{18} с обогащением 0,75—1,5%. Для стандарта ставились такие же опыты на дистиллированной воде.

I вариант среды: раствор бикарбоната натрия (0,2 М), экспозиция опытов — 2 часа. II вариант среды: фосфатный буфер при pH 8 и 4% газообразной углекислоты от объема сосуда. Экспозиция опытов — 1 час. Этот вариант среды оказался наиболее благоприятным для фоторедукции водорослей.

Адаптация в водороде для опытов с фоторедукцией происходила в темноте в течение 3 часов. В манометрических опытах использовалась 7-дневная зимняя культура (~ 1 г клеток на 20 мл раствора, абс. сух. вес).

После опытов водоросли убивались жидким азотом, отделялись от среды и высушивались в вакууме до постоянного веса при 40—60°.

Далее происходило получение воды при сжигании клеток при 800° в токе сухого и очищенного водорода, получаемого действием H_2SO_4 на Zn в аппарате Киппа. Этот метод обстоятельно разрабатывался с 1922 г. Тер Мейленом и усовершенствовался в ряде работ других исследователей. С некоторыми изменениями мы использовали этот метод для работы с изотопом кислорода (9). В нашем варианте метода вода, получаемая при сжигании клеток, вымораживалась в первой ловушке, а получаемые газообразные продукты (CO_2 , CO и т. д.) восстанавливались водородом на никелевом катализаторе при 350°, образуя воду, которая также улавливалась вымораживанием во второй ловушке. Получаемые две порции воды сливались вместе, и далее по карбонатному методу А. В. Трофимова производился мас-

спектральный анализ кислорода воды (¹⁰). У нас никелевый катализатор представлял собой никелевую сетку, пропитанную азотнокислым никелем прокаленную. Сероводород, который получался при сжигании клеток являлся ядом для никелевого катализатора, мы улавливали прокаленной емзой, пропитанной медным купоросом. Результаты опытов представлены табл. 1 и на рис. 1 (средние значения из 2—3 опытов).

Таблица 1

Изотопный состав клеток водорослей

Процесс	Вариант среды	Освещение, тыс. люкс	ΔO^{18}	Процесс	Вариант среды	Освещение, тыс. люкс	ΔO^{18}
Фотосинтез *	1	12	0,048	Фоторедукция	1	3	0,019
Фотосинтез	1	50	0,036		1	2	0,016
	1	12	0,025		2	2	0,008
	1	3	0,018	Дыхание	1	—	0,008
	1	2	0,014	Мертвые клетки	2	2	0,001
	2	2	0,009				

* Обогащение воды 1,5% O^{18} , в остальных опытах 0,75% O^{18} .

Накопление O^{18} при фотосинтезе, при дыхании в темноте и при фоторедукции в сухом остатке клеток водорослей в зимние месяцы. Следует отметить, что физиологическое состояние водорослей оказывает влияние.

На рис. 1 показана зависимость количества O^{18} в клетке от освещенности: чем сильнее свет, тем больше обогащение. Эта зависимость подтверждает использование воды при фотосинтезе. Избыточная освещенность (50 тыс. люкс) слабо увеличивает обогащение. Сравнение изотопного состава кисло-

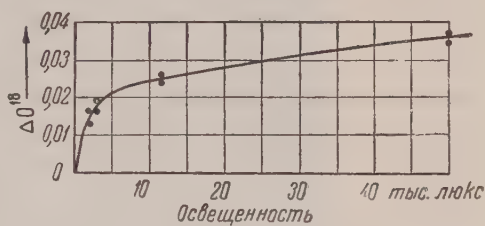


Рис. 1. Изотопный состав клеток водорослей при разной освещенности

рода сухого органического остатка клеток водорослей при фоторедукции при фотосинтезе не показало существенного различия, но это не исключает возможности различия во внутриклеточной воде. Обогащение клеток водорослей кислородом воды при дыхании согласуется с данными, полученными на высших растениях (²). Таким образом, при помощи вышеизложенной методики возможно дальнейшее исследование пути кислорода при фотосинтезе с изучением промежуточных соединений, предшествующих его выделению из клеток. Исследования в этом направлении продолжаются. Автор приносит глубокую благодарность Р. В. Тейс и Е. А. Бойченко за руководство работой и Т. С. Громовой за проведение измерений на масс-спектрометре.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
I VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. П. Виноградов, Р. В. Тейс, ДАН, 33, № 9 (1941) ² Б. Б. Варта-
нян, А. Л. Курсанов, ДАН, 104, № 2 (1955). ³ S. Ruben, M. Randall,
Kamen, J. Hyde, J. Am. Chem. Soc., 63, № 3, 877 (1941). ⁴ Д. И. Сапожни-
ков, ДАН, 72, № 2, 413 (1950). ⁵ G. Dorough, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 73,
163 (1951). ⁶ Е. А. Бойченко, В. И. Баранов, ДАН, 91, № 2, 339 (1953). ⁷ М. В.
Улубекова, Л. А. Кузьмина, ДАН, 93, № 5, 915 (1953). ⁸ М. В. Улубеко-
ва, ДАН, 104, № 3, 491 (1955). ⁹ Р. В. Тейс, ДАН, 72, № 2, 351 (1950). ¹⁰ А. В.
Офионов, Журн. анал. хим., 8, в. 6, 353 (1953).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. ЧАЙЛАХЯН и Л. П. ХЛОПЕНКОВА

О РОЛИ ЛИСТЬЕВ В РАЗВИТИИ ОЗИМЫХ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 IX 1956)

Озимые растения приобретают способность к образованию цветочных органов только после того, как в течение определенного времени подвергаются воздействию пониженных температур или яровизации, а затем выращиваются в условиях благоприятного для них длинного дня.

Раньше предполагалось, что процессы яровизации локализуются непосредственно в точках роста или стеблевых почках, откуда яровизационные изменения могут передаваться новым клеткам только при делении⁽³⁾, и что яровизированные точки роста способны к формированию цветочных органов при поступлении в них продуктов обмена, возникающих на длинном дне, как в листьях яровых, так и озимых растений⁽¹⁾. В настоящее время известно, что яровизационные изменения, начинаясь в стеблевых почках, в них не локализуются, а распространяются на другие органы растения и что продукты обмена, необходимые для образования цветочных органов, возникают только в листьях яровых форм или озимых, прошедших яровизационные изменения⁽⁵⁾. Это было показано в опытах, где на декапитированные верхушки облиственных растений ярового рапса или яровой абиссинской капусты прививались розеточные растения озимого рапса. В тех прививках, где на подвоях яровой абиссинской капусты листья с течением времени опали, привои озимого рапса с собственными листьями оставались в фазе розетки.

В целях дальнейшего выяснения роли листьев в развитии озимых растений нами в течение 1955 и 1956 гг. проводились опыты, в которых в качестве подвоев брались цветущие растения ярового рапса (*Brassica napus var. oleifera*) с листьями и без листьев, а в качестве привоев — розеточные растения озимого рапса с листьями и без листьев. Розетки озимого рапса прививались непосредственно в пазухи листьев ярового рапса на место пазушной почки, как это делалось ранее в опытах в прививках сеянцев сахарной свеклы в пазухи листьев цветущих яровизированных семенников⁽²⁾.

В опыте 1955 г. прививки розеток сеянцев озимого рапса на цветущие растения ярового рапса были произведены 22 VII. Пазушная почка на стебле подвоя удалялась, и в пазухе листа делался надрез; в этот надрез вставлялся привой — розетка, а укороченный стебель в центральной части розетки срезывался клином. Всего было сделано 20 прививок, которые после приживания с 28 VIII были помещены в оранжерею под свет люминесцентных ламп, включаемых с 4 часов дня до 12 часов ночи. У половины привитых растений листья сохранялись на подвоях и систематически удалялись на привоях; у другой половины привитых растений, наоборот, листья на подвоях были срезаны, а на привоях они сохранялись.

В связи с поздним сроком прививок многие привитые растения оказались нежизнеспособными, и к началу ноября в каждой группе сохранилось по четыре растения. Из них в группе, где обезлиственные озимые привои находились под влиянием листьев яровых подвоев, у двух растений привои 14 XI дали стрелки, а позднее — бутоны. В группе, где озимые привои оставались

лись с собственными листьями на обезлиственных яровых подвоях, все они тались в фазе розеток.

В опыте 1956 г. семена ярового и озимого рапса были посеяны 8 V, а 2 VI растения были высажены в вазоны и помещены в вегетационный домик на естественной длине дня. Растения ярового рапса начали бутонизировать середине июня, а к концу июня зацвели. Прививки растений были произведены 4 VII; обычно розетки озимого рапса прививались в пазухи двух листьев цветущих растений ярового рапса, у этих же подвоев полностью



Рис. 1. Роль листьев в развитии растений озимого рапса. Слева — обезлиственный цветущий привой озимого рапса, привитый на яровой рапс с листьями; справа — вегетирующий привой озимого рапса (розетка листьев), привитый на яровой рапс без листьев (фото 28 VIII 1956 г.)

далялись все пазушные побеги; всего было сделано 24 прививки. В течение двух недель привитые растения выдерживались во влажном отделении оранжереи, причем в это время у всех подвоев сохранялись листья. 17 VII растения были разбиты на две группы, в которых соответственно схеме опыта произведена формовка, которая поддерживалась до конца опыта: в I группе всех привитых растений были оставлены листья на яровых подвоях и удалялись все как имевшиеся, так и вновь появляющиеся листья на озимых привоях, во II группе все листья на яровых подвоях были удалены и сохранялись вновь появляющиеся листья на озимых привоях; 20 VII растения были вынесены из влажного отделения и выставлены на стеллаж в оранжерее.

Спустя месяц в каждой группе осталось по пяти привитых растений, так как у остальных привои не прижились и растения были исключены. В I группе, где озимые привои развивались за счет продуктов обмена, притекающих из листьев яровых подвоев, 6—8 VIII началось стрелкование,

а затем бутонизация. У одного растения, где листья ярового подвоя были развиты особенно хорошо, рост стрелки шел весьма интенсивно, бутонизация привоя прошла 13 VIII, и цветение началось 27 VIII, тогда как у других привитых растений 28 VIII началась только бутонизация привоя.

Во II группе, где озимые привои развивались за счет продуктов обмена притекающих из собственных листьев, стрелкования и бутонизации не было ни в одном случае, а привои образовали розетку. Хорошо были развиты розетки на двух привитых растениях этой группы.

На рис. 1 показаны два растения — представители двух групп прививок: слева — цветущий озимый привой на яровом подвое с листьями, справа — розетка озимого привоя на яровом подвое без листьев.

Проведенный опыт ясно показывает, что генеративное развитие (бутонизация и цветение) неярковизированных озимых привоев на длинном дне происходит только за счет продуктов обмена, поступающих из листьев яровых подвоев. Развитие озимых привоев на длинном дне за счет продуктов обмена, притекающих из собственных листьев, не происходит даже в том случае, если в эти привои длительное время поступают продукты обмена совершающегося в корнях и стеблях яровых подвоев.

Хотя листья озимых растений не являются непосредственными органами восприятия яровизирующих пониженных температур ⁽⁴⁾, однако, роль их в развитии озимых растений, в частности в их переходе к цветению, чрезвычайно велика: яровизационные изменения, начинающиеся в стеблевых почках, передаются во вновь возникающие листья, которые, качественно отличаясь от листьев неярковизированных растений, в условиях длинного дня вырабатывают продукты обмена, необходимые для цветения и плодоношения озимых растений.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Авакян, Агробиология, № 2, 12 (1950). ² А. К. Ефейкин, ДАН 59, № 1, 171 (1948). ³ Т. Д. Лысенко, Теоретические основы яровизации, 1938. ⁴ М. Х. Чайлахян, Усп. совр. биол., 15, в. 1, 83 (1942). ⁵ М. Х. Чайлахян, Физиол. раст., 2, в. 3, 253 (1955).

Ю. Ф. ПОЗДНЯКОВ

О ПЛОДОВИТОСТИ МОЙВЫ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 4 X 1956)

Сведения о плодовитости баренцевоморской мойвы имеются только в работе (1). Авторы на небольшом материале (29 экземпляров) показали, что плодовитость мойвы колеблется от 6210 до 11874 икринок.

В 1954—1956 гг. при изучении биологии мойвы нами проводились сборы проб у берегов Западного и Восточного Мурмана, что позволило получить данные о плодовитости мойвы на более обширном материале. Всего было собрано и обработано 153 самки и 20 самцов. Длина тела измерялась от конца ноздри до конца средних лучей хвостового плавника; плодовитость определялась путем взятия пробных навесок икры.

Половые железы мойвы, как известно, развиваются асимметрично. По нашим данным, у самок правый яичник развит настолько слабо, что уступает по весу левому в 11—102 раза. У самцов развит левый семенник; правый по весу меньше левого в 5—8 раз (табл. 1).

Таблица 1

Вес яичников и семенников мойвы

Пол	Длина тела в мм		Вес рыбы в г		п	Вес яичников и (соответственно) семенников в г			
						Левый		Правый	
	пределы колебаний	средн.	пределы колебаний	средн.		пределы колебаний	средн.	пределы колебаний	средн.
Самки	136—168	153,0	14,3—30,7	23,2	25	2,80—7,30	4,57	0,02—0,42	0,21
Самцы	166—184	173,4	25,7—43,7	35,3	20	0,17—0,79	0,38	0,04—0,16	0,08

Размеры и степень зрелости икринок в обоих яичниках одинаковы. Икра мойвы донная, прилипающая к субстрату; диаметр икринок, по Т. Д. Рассу (2), колеблется от 0,8 до 1,2 мм, по нашим измерениям — от 0,7 до 1,2 мм. Одна треть оболочки икринок затемнена, образуя «пигментную шапочку».

Таблица 2

Плодовитость мойвы

Число рыб	Длина тела в мм		Вес рыбы в г		Число икринок	
	пределы колебаний	средн.	пределы колебаний	средн.	пределы колебаний	средн.
1	116	—	8,4	—	6169	—
7	120—130	127	8,3—24,3	13,3	4518—9820	6319
27	131—140	137	10,6—24,2	14,7	5203—11906	7455
34	141—150	146	12,6—22,6	16,9	5148—14785	9695
39	151—160	156	16,7—25,5	21,2	7023—17721	12362
16	161—169	164	20,4—27,2	24,3	11199—19120	15334
4	171—176	174	26,1—33,7	30,1	14106—22021	17285
Итого 128	116—176	149	8,3—33,7	18,9	4518—22021	10764

По подсчетам Суворова, Вадовой и Сынковой, в левом, развитом яичнике одного экземпляра мойвы оказалось 7860 икринок, в правом, неразвитом—475. Наши подсчеты для 25 экземпляров мойвы дали следующие результаты:

	Левый яичник	Правый яичник
Пределы колебаний	9478—21060	69—1122
Среднее число икринок	13935	618

Индивидуальная и средняя плодовитость мойвы Баренцева моря у 128 экземпляров оказалась выше, чем приводимая в работе (1). В табл. 2 даны сведения о плодовитости самок длиной от 116 до 176 мм.

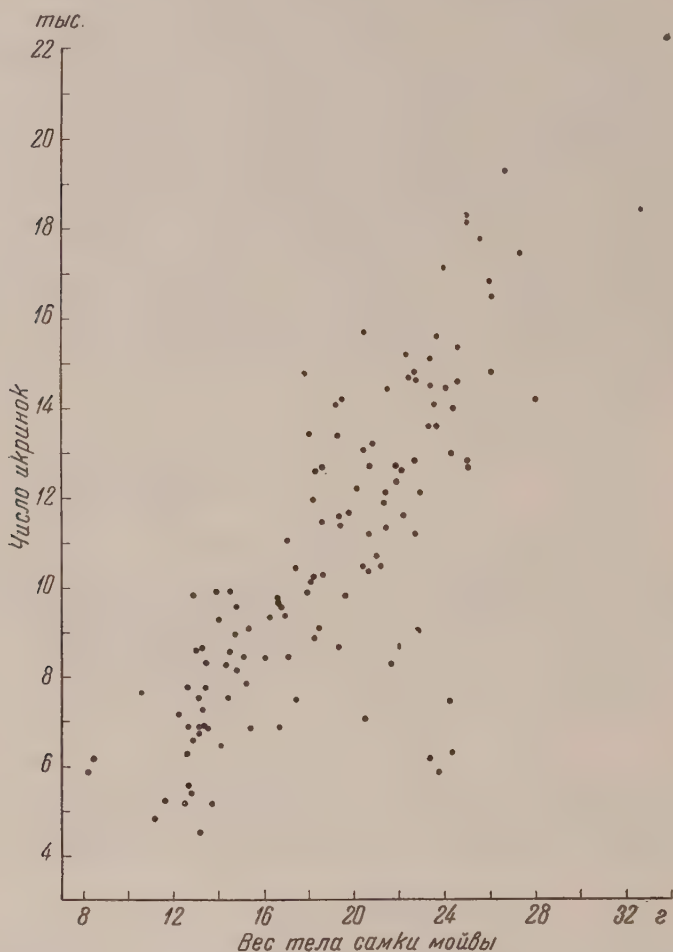


Рис. 1. Зависимость между весом тела мойвы и ее плодовитостью

Из табл. 2 следует, что среднее количество икринок возрастает с увеличением длины тела и веса рыбы. На рис. 1 видно, что зависимость между весом тела мойвы и числом икринок близка к линейной.

Мурманская биологическая станция
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
1 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. К. Суворов, Л. А. Вадова, А. И. Сынкова, Тр. Ленингр. ихтиол. инст., 2 (1939). ² Т. С. Расс, Тр. ВНИРО, 17 (1949).

В. Ф. ЛАРИОНОВ

О СПЕЦИФИЧНОСТИ ДЕЙСТВИЯ СВЕТА НА РАЗМНОЖЕНИЕ ПТИЦ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 5 VI 1956)

Ряд процессов, протекающих у животных во взрослом состоянии, приурочен к определенным моментам годового цикла. Это относится в первую очередь к развитию половой системы во время размножения, активации камбиальных элементов покрова во время линьки, развитию признаков сезонного диморфизма.

Как теперь установлено, в периодичности этих явлений важную роль играет световой режим. Первоначально была показана зависимость от освещения полового цикла, а затем — линьки. В ходе этих исследований выяснилось, что размножение и линька характеризуются прямо противоположным отношением к свету, а именно, размножение осуществляется под влиянием длинного светового дня, тогда как линька, наоборот, нормально протекает в условиях короткого светового дня (¹⁻⁴). Физиологически это можно объяснить тем, что регулирующие системы организма, нервная и эндокринная, от которых зависят размножение и линька, неодинаково реагируют на световой день различной продолжительности. Под действием длинного дня они реагируют в направлении активации гонад и половой системы в целом, при коротком же световом дне стимулируется щитовидная железа, а вслед за ней — линька. Это, без сомнения, имеет большое биологическое значение: период размножения приходится на весну и первую половину лета, т. е. на время наиболее благоприятное для развития молоди, линька же приходится на вторую половину лета и, тем самым, может закончиться до наступления холодов.

Вскоре после опубликования работ Роуэна (^{5, 6}) о влиянии света на размножение и миграции птиц было высказано предположение, что достигаемое в этих условиях ускоренное развитие половых желез зависит не от действия света, а от других причин, в частности от удлинения суточного периода активности животного. Но проверочные опыты с искусственным возбуждением активности птиц в темноте (⁷) показали несостоятельность этого предположения. В дальнейшем некоторые авторы высказывались в том смысле, что дело здесь не в действии света на механизм размножения, а в непосредственном влиянии света на гонады. Однако и эта точка зрения после работ Бенуа (^{8, 9}) должна быть оставлена. Теперь можно определенно утверждать, что действие света реализуется через посредство нервной и эндокринной систем (¹⁰).

Тем не менее, до сих пор высказываются еще возражения против «световой теории». Эти возражения основываются на том, что размножение, наряду со светом, зависит от других факторов среды, например от температуры, а также от питания.

Роль температуры в процессе размножения следует, видимо, считать решающей только у низших животных, не обладающих постоянной температурой тела. С появлением же в процессе эволюции животных с постоянной температурой тела усиливается эмансипация организма от внешней среды, прежде всего от температуры (¹¹).

Что касается факторов питания, не может быть сомнения в том, что размножение протекает нормально только при наличии полноценного, количественно достаточного питания. Однако вопрос о том, какие именно компоненты рациона играют роль в этом процессе и какую именно роль (специфическую или нет), — пока еще остается открытым.

Оставляя в стороне эту проблему, в настоящей работе мы остановимся только на вопросе о характере действия света на размножение животных.

К разрешению вопроса о роли света можно идти различными путями. Некоторые из них уже использовались; это, во-первых, изучение механизма действия света и, во-вторых, — сопоставление действия света с действием других факторов среды. Наряду с этим возможен еще один путь: изучение вызываемых светом изменений не только в самом процессе размножения, но и в его соотношении с другими процессами, в частности с процессом линьки.

Подопытным материалом нам служили куры, составлявшие основное стадо Пушкинской зоологической станции Московского университета в 1942—1944 гг. Оно состояло из 100 молодых кур-леггорнов, достигших к началу опыта шестимесячного возраста.

Наблюдения продолжались непрерывно в течение двух лет. Условия содержания стада были следующие.

Летом (с 15 апреля по 1 ноября) в дневные часы куры пользовались двумя выгулами по 600 м² каждый. Выгулы менялись один раз в 1½ месяца с таким расчетом, чтобы птица могла использовать выращиваемую на них зелень (овес). На ночь куры помещались в домики обычного летнего типа. На зиму куры переводились в птичник площадью около 100 м², где весь день им был обеспечен необходимый моцион на подстилке из сухих листьев. Благодаря утеплению птичника и солнечному обогреву в дневные часы, температура в нем даже в сильные морозы не падала ниже —5°.

Рацион кур состоял из зерновых отходов по 50 г на голову в день и мучной смеси следующего состава: пшеничные отруби — 40%, мука, крупа и отходы — 40%, мясокостная мука — 15%, минеральный корм — 5%. Смесь давалась вволю в сухом виде и, кроме того, три раза в день в виде влажных мешанок с добавлением зелени и корнеплодов. Летом птица подкармливалась также дождевыми червями, зимой — препаратом витамина D.

В течение всего опыта производились наблюдения за яйцекладкой и линькой каждой птицы. Яйцекладка учитывалась с помощью автоматических контрольных гнезд, линька — на основании числа сменившихся маховых перьев у каждой птицы.

Яйцекладка у кур (мы имеем в виду яйценоские породы) в условиях средней полосы продолжается обычно с января до ноября, т. е. в течение десяти месяцев в году. Однако половая активность в течение всего этого периода свойственна лишь сравнительно небольшому числу лучших несушек. Наряду с ними, в таком же небольшом числе встречаются куры с коротким циклом носкости (6—7 месяцев). Большинство же кур несется в течение 8 месяцев, — с февраля по сентябрь включительно. Следовательно можно видеть, что в норме у большинства кур период яйцекладки относится к периоду линьки, как 2 : 1.

В настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу — установить, возможно ли под влиянием условий освещения изменить это соотношение? С этой целью на двухлетний период опыта с курами нами были заранее намечены три последовательных цикла носкости (вместо нормальных двух) и два периода линьки между ними. Каждый цикл носкости предположительно должен был продолжаться 6 месяцев, каждый период линьки — 3 месяца. В сумме, за два года, это должно было составить 18 месяцев кладки и 6 месяцев линьки, в отношении 3 : 1 вместо нормальных 2 : 1.

Такого распределения яйцекладки и линьки имелось в виду достигнуть при помощи изменения светового режима. С этой целью мы установили для опытных кур следующую длину светового дня: на период яйценоскости 12—14 час., на период линьки 8—10 час. в сутки. Более точно, для первых трех месяцев кладки мы выдерживали 12-часовое, для последующих — 14-часовое освещение; для начала и конца линьки — 10 час., для кульминационной ее стадии — 8 час. Практически такой световой режим осуществлялся путем добавочного электроосвещения в тех случаях, когда есте-

ственный день был короче, и установкой светомаскировки тогда, когда он был длиннее намеченного схемой опыта. Интенсивность искусственного света была 2 Вт на 1 м² площади пола птичника. Контрольные куры содержались при естественном освещении.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что яйцекладка опытных кур, как и предполагалось, проходит не в два, а в три цикла; периоды линьки приурочены к интервалам между кладками; продолжительность линьки соответственно сократилась. В результате этого средняя годовая яйценоскость опытных кур составила 149,1 яйца, превысив контроль на 20 яиц.

Таким образом, итоги настоящего исследования показывают, что соотношение между яйцекладкой и линькой при изменении условий освещения изменяется в сторону, благоприятную для яйцекладки: на каждый месяц линьки приходится не два, как в норме, а три месяца кладки. Тем самым подтвержден вывод о том, что свет является решающим фактором размножения животных.

Результаты настоящей работы создают теоретическую основу и открывают путь к практическому использованию света для повышения продуктивности сельскохозяйственных птиц.

Полученные в наших опытах результаты имеют вместе с тем непосредственное зоотехническое значение, если учесть полученные высокие показатели сохранности поголовья. К концу первого и второго года было сохранено соответственно 66 и 42% исходного состава группы, в то время как обычные производственные показатели составляют соответственно 25 и 10%. Таким образом, наши данные по яйценоскости относятся к большинству птиц данного стада, а не к небольшому числу отобранных высокопродуктивных особей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Ф. Ларионов, ДАН, 30, № 4, 371 (1941). ² В. Ф. Ларионов, ДАН, 32, № 3, 227 (1941). ³ В. Ф. Ларионов, Уч. Зап. МГУ, 88, 1 (1945). ⁴ В. Ф. Ларионов, Бюлл. эксп. биол., мед., № 10, 63 (1955). ⁵ W. Rowan, Nature, 494 (1925). ⁶ W. Rowan, Proc. Boston, Soc. Nat., № 6, 147 (1926). ⁷ T. Bissonnette, Science, 76, 253 (1932). ⁸ J. Benoit, Bull. Biol., 70, 487 (1936). ⁹ J. Benoit, Bull. Biol., 71, 393 (1937). ¹⁰ Е. Светозаров, Г. Штрайх, Усп. совр. биол., 4, 1 (1941). ¹¹ H. Schildmacher, Biol. Zbl., 60 (1940).

Таблица 1

Влияние света на яйценоскость и линьку кур
(среднемесячные данные)

Месяцы	Яйценоскость в средн. на 1 птицу		Линька в % к полной линьке	
	кон- троль	опыт	кон- троль	опыт
—	2,4	10,4	—	—
1	8,5	15,2	—	—
2	11,2	11,7	—	—
3	15,9	14,4	—	—
4	16,4	9,2	—	—
5	17,9	9,2	—	—
6	15,8	6,3	—	—
7	14,8	3,4	—	29
8	14,3	—	—	45
9	6,9	2,1	17	26
10	2,1	19,0	30	—
11	2,2	22,2	33	—
12	0,9	21,4	20	—
13	5,7	19,8	—	—
14	7,0	17,2	—	—
15	11,0	15,6	—	—
16	14,6	4,8	—	30
17	19,4	—	—	47
18	18,9	0,3	—	23
19	17,6	5,3	—	—
20	13,6	11,8	—	—
21	10,4	15,5	20	—
22	3,2	18,6	28	—
23	0,2	16,9	31	—
24	—	14,2	21	—
—	7,5	13,8	—	—

Всего за 2 года 258,4 298,3 — —

В среднем за 1 год 129,2 149,1 — —

Н. А. ЮЩЕНКО

К ВОПРОСУ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ КОРОНАРНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТИ

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 10 X 1956)

Рядом экспериментальных работ (²⁻⁴) показано, что изменения сердечно-сосудистой деятельности, и в частности коронарного кровообращения, зависят от функционального состояния блуждающего нерва, а также от наличия и степени развития атеросклеротического процесса (^{1,5}). Однако на экспериментальном материале еще до сих пор не изучался вопрос о том, какое

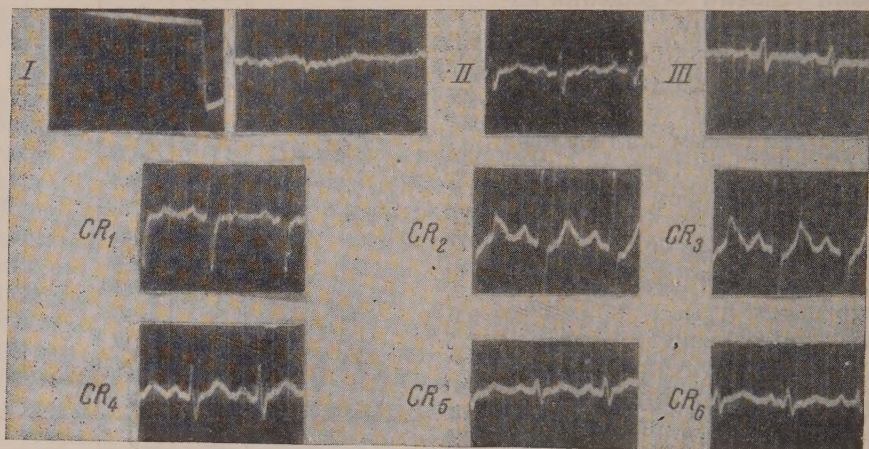


Рис. 1. Нормальная электрокардиограмма кролика (№ 248) в стандартных и грудных отведениях

значение в патогенезе нарушения коронарного кровообращения имеет наличие одновременно атеросклеротического процесса и нарушения функции блуждающего нерва.

Задачей наших исследований явилось изучение влияния раздражения блуждающего нерва в условиях экспериментального атеросклероза на коронарное кровообращение. Исследования проводились на кроликах-самцах, породы шиншилла, весом от 2500 до 3000 г. Экспериментальный атеросклероз вызывался путем скармливания животным холестерина — из расчета 1 г холестерина на 100 г дневного рациона кролика — в течение двух месяцев. Раздражение блуждающего нерва производилось введением малых доз осмоленного скипида под эпинеурии средней трети его в области шеи слева на 30 день после окончания кормления холестерином (⁶). Этот срок раздражения блуждающего нерва был выбран как соответствующий наибольшим изменениям зубцов электрокардиограммы.

Состояние коронарного кровообращения изучалось по электрокардиограммам, которые записывались на электрокардиографе ЭКП-4 в трех стан-

артных и шести грудных отведениях, так как последние дают возможность судить о биопотенциалах сердечной мышцы с более обширных участков. Методика грудных отведений, примененная нами, была заимствована из клиники человека и использовалась с учетом особенностей топографического расположения сердца у кролика.

1-е грудное отведение (CR_1) снималось посредством вкалывания дифференциального игольчатого электрода под кожу, на уровне третьего межреберья, по правому краю грудины; 2-е грудное отведение (CR_2)—на уровне четвер-

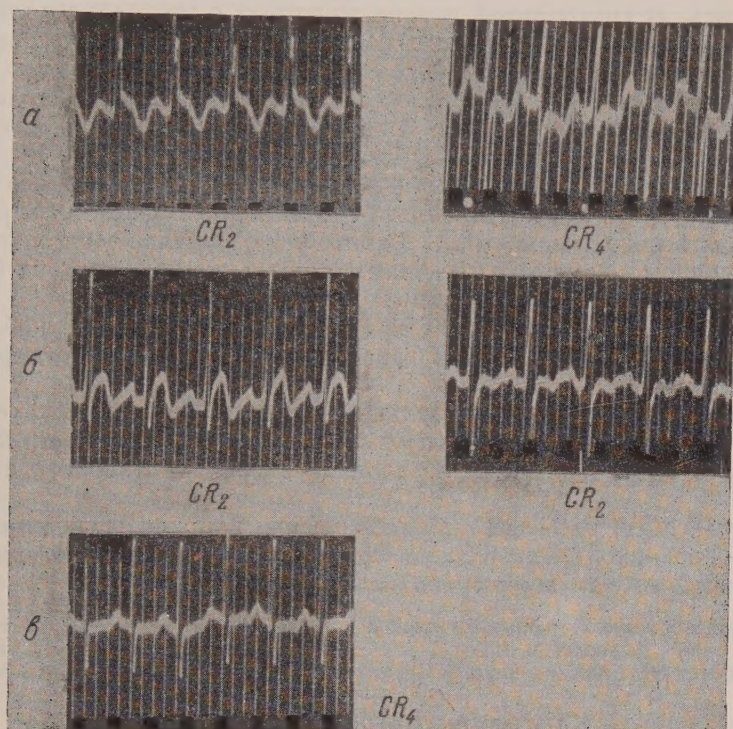


Рис. 2. Электрокардиограммы кроликов: *а* — после раздражения левого блуждающего нерва у кроликов с экспериментальным атеросклерозом (№№ 461 и 455), *б* — у кроликов с экспериментальным атеросклерозом (№№ 466 и 453), *в* — у кролика с хроническим раздражением левого блуждающего нерва (№ 709)

того межреберья, по левому краю грудины; 3-е отведение (CR_3) — на том же уровне, по средней линии между левым краем грудины и срединно-ключичной линией; 4-е грудное отведение (CR_4) соответствовало четвертому межреберью по срединно-ключичной линии; 5-е отведение (CR_5) — по передней подмышечной линии, на том же уровне, и 6-е грудное отведение (CR_6) — по средней подмышечной линии на том же уровне.

Предварительное изучение грудных отведений электрокардиограмм на 40 здоровых кроликах показало положительность зубцов *P* и *T*, однотипность и хорошую выраженность всех зубцов и особенно *R* и *S*, а также отсутствие заметных колебаний их вольтажа (рис. 1). Дальнейшими исследованиями было установлено, что при нарушении сердечной деятельности в грудных отведениях наиболее четко проявляются изменения зубцов электрокардиограммы.

В данном эксперименте были взяты три группы кроликов, одна из них — подопытная и две контрольных с экспериментальным атеросклерозом и раздражением левого блуждающего нерва. Запись электрокардиограмм

велась до раздражения блуждающего нерва с интервалами в пять дней а после раздражения ежедневно.

Изучение электрокардиографических данных в динамике показало, что изменения зубцов электрокардиограммы (расщепление желудочкового комплекса QRS , смещение интервала $S - T$, уплощение, двуфазность, отрицательность зубца T) более выражены в подопытной группе. В этой группе наблюдалось у трех кроликов из пяти смещение вниз интервала $S - T$ у четырех резко отрицательный зубец T и у одного расщепление желудочкового комплекса (рис. 2, а). Электрокардиограмма без изменений нами наблюдалась. В контрольной группе животных с экспериментальным атеросклерозом у двух из пяти отмечалось нерезкое смещение интервала $S - T$ вниз и двуфазность зубца T , у одного уплощение зубца T , у другого слабо отрицательный зубец T и у третьего кролика изменений электрокардиограммы не обнаруживалось (рис. 2, б). В другой контрольной группе животных у которых производилось только раздражение блуждающего нерва слева у четырех из пяти кроликов выявились уплощенные T и у одного слабо отрицательное T (рис. 2, в). Наибольшие изменения зубцов электрокардиограммы как в подопытной, так и в контрольной группе животных отмечались в основном в грудных отведениях, степень же изменения их была различна в зависимости от условий эксперимента.

Наибольшие изменения зубцов электрокардиограммы наблюдались в подопытной группе и носили характер типа нарушения коронарного кровообращения.

Таким образом, экспериментальный материал свидетельствует о том, что хроническое раздражение блуждающего нерва усиливает нарушение коронарного кровообращения в условиях экспериментального атеросклероза.

Установленный нами факт имеет значение как для экспериментальной терапии коронарной недостаточности, так и для воспроизведения экспериментальной модели коронарной недостаточности.

Институт нормальной и патологической
физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
13 VIII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. К и п ш и д з е, Тез. докл. к Конфер. по проблеме атеросклероза и коронарной недостаточности, М., 1956, стр. 14—15. ² И. П. П а в л о в, Полн. собр. трудов, 1, 1946, стр. 245—276. ³ М. Е. Р а й с к и н а, З. Т. С а м о й л о в а, Бюлл. эксп. биол. и мед. 6, 3 (1956). ⁴ А. И. С м и р н о в, в кн. Физиология и патология сердечнососудистой системы, Тр. Рязанск. научной сессии АМН СССР, М., 1952. ⁵ Т. А. С и н и ц и н а, в кн. Физиология и патология сердечнососудистой системы, Тез. докл., Сухуми, 1954. ⁶ А. М. Ч е р н у х, Нервное раздражение в процессе воспаления, Диссертация, Институт нормальной и патологической физиологии АМН СССР, М., 1955.